

訂正版

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年10月16日 (16.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2003/085010 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>:  
8/00, 297/04, C08J 5/00, 9/04

C08F 8/04,

(74) 代理人: 渡邊 潤三 (WATANABE, Junzo); 〒107-0052  
東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオン  
ビル3階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/004561

(22) 国際出願日: 2003年4月10日 (10.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-107407 2002年4月10日 (10.04.2002) JP  
特願2002-107408 2002年4月10日 (10.04.2002) JP  
特願2002-128152 2002年4月30日 (30.04.2002) JP  
特願2002-128153 2002年4月30日 (30.04.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化  
成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA)  
[JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目  
2番6号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松田 孝昭  
(MATSUDA, Takaaki) [JP/JP]; 〒252-0804 神奈川  
県 藤沢市 湘南台 5-5-302 Kanagawa (JP). 高山  
茂樹 (TAKAYAMA, Shigeki) [JP/JP]; 〒152-0021 東京  
都 目黒区 東が丘 1-2-12 Tokyo (JP). 白木 利典  
(SHIRAKI, Toshinori) [JP/JP]; 〒242-0028 神奈川  
県 大和市 桜森 2-16-14 Kanagawa (JP). 中島 滋夫  
(NAKAJIMA, Shigeo) [JP/JP]; 〒252-0814 神奈川  
県 藤沢市 天神町 1-4-35 Kanagawa (JP). 草ノ瀬 康弘  
(KUSANOSE, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒238-0044 神奈川  
県 横須賀市 逸見が丘 21-9 Kanagawa (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,  
NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(48) この訂正版の公開日: 2004年2月5日

(15) 訂正情報:  
PCTガゼット セクションIIの No.06/2004 (2004年2月  
5日)を参照2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MODIFIED POLYMERS AND COMPOSITIONS CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 変性重合体及びその組成物

(57) Abstract: A primary modified polymer composed of (1) a hydrogenated polymer obtained by hydrogenating at least one non-hydrogenated polymer selected from the group consisting of polymers comprising conjugated diene monomer units and copolymers comprising conjugated diene monomer units and vinyl aromatic monomer units and (2) groups of a primary modifier having a functional group which are bonded to the polymer (1), which has a specific vinyl aromatic monomer unit content, a specific vinyl aromatic polymer block content, a specific weight-average molecular weight, and a specific degree of hydrogenation of the double bonds of conjugated diene monomer units; a secondary modified polymer obtained by reacting a primary modified polymer composed of (β) a base polymer and (γ) groups of a primary modifier having a functional group which are bonded to the polymer (β) with a secondary modifier; and compositions comprising the primary or secondary modified polymer and at least one other component.

[続葉有]

WO 2003/085010 A1

## 明 細 書

## 変性重合体及びその組成物

## 技術分野

本発明は、変性重合体及びその組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、共役ジエン単量体単位を含む重合体、及び共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含む共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の非水添重合体を水添して得られる水添重合体（1）とそこに結合した官能基含有1次変性剤基（2）からなる1次変性水添重合体であって、特定の範囲内のビニル芳香族単量体単位含有量、ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック含有量、重量平均分子量及び共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率を有する1次変性重合体に関する。また、本発明は、ベース重合体（ $\beta$ ）とそこに結合した官能基含有1次変性剤基（ $\gamma$ ）からなる1次変性重合体に2次変性剤を反応させて得られる2次変性重合体に関する。また、本発明は、上記の1次変性水添重合体または2次変性重合体に加えて種々の他の成分（シリカなどの無機充填剤、他の重合体、粘着付与剤、アスファルトなど）から選ばれる少なくとも1種を含有する組成物に関する。本発明の変性重合体は、種々の他の成分との相互作用が大きいため、優れた物性を有する組成物、例えば、充填剤

含有変性重合体組成物、熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体を含む変性重合体組成物、粘接着性組成物、アスファルト組成物やスチレン系樹脂組成物の製造に好適に用いることができる。また、本発明は、該2次変性重合体を含む組成物の前駆体として用いることのできる組成物であって、ベース重合体( $\beta$ )とそこに結合した官能基含有1次変性剤基( $\gamma$ )からなる該1次変性重合体と、該2次変性剤と、上記の種々の成分から選ばれる少なくとも1種を含む組成物に関する。

#### 従来技術

官能基を有する変性重合体を得る方法として、日本国特開昭59-98106号公報（米国特許第4465809号に対応）には、ポリマー-アルカリ金属組成物をエポキシ化合物と接触させ、得られた生成物を環式酸無水物と直接接触させることにより、カルボキシ含有ポリマーを製造する方法が開示されている。しかしながら、該カルボキシ含有ポリマーは、ポリマー末端にエポキシ化合物残基と反応した環式酸無水物反応残基が結合しているのみなので、熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体、無機充填剤、極性基含有添加剤等との親和力が劣る。

また、日本国特開昭63-238107号公報（米国特許第4972023号に対応）には、鎖端で酸アミド基を介し

て末端酸基又はその塩により変性された重合体、その製法及び用途が記載されている。しかしながら該変性重合体は、本質的に1, 5-ジアザービスクロ〔3. 1. 0〕ヘキサン及びその誘導体、さらに脂肪族アミン又は芳香族アミンとアルデヒドからのシッフ塩基で変性することを意図したものであり、得られる変性重合体は酸アミド基を介して末端酸基又はその塩により変性されているのみである。したがって、このような重合体は、熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体、無機充填剤、極性基含有添加剤等との親和力が十分でない。

また、日本国特開平7-196728号公報、日本国特開平9-143224号公報には、第1級アミノ基又は第2級アミノ基を末端に導入した水添重合体が記載されている。しかしながら該変性重合体は、アミノ基が結合しているのみであり、熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体、無機充填剤、極性基含有添加剤等との親和力が劣る。

近年、タイヤトレッドゴム組成物において、従来のカーボンプラックに代わってシリカを使用する技術が注目されている。しかしながら、例えばシリカは従来のカーボンプラックに比較してゴムとの親和性が劣るため、ゴム中への分散性が必ずしも良くなく、この分散性不良によって耐摩耗性の不足、強度特性の不足がおこりがちである。シリカの分散性を改良するために、ビスー（トリエトキシシリルプロピル）-テトラスルフィドに代表されるシランカップリング剤を使用し特



定の温度条件において混練したり、さらに混練回数を増やしてシリカの分散を改良することが必要である。

このような状況下において、ゴム中へのシリカの分散性を改良することを目的として、ゴムの末端を種々のアルコキシシリル基によって変性する方法及びそれらを用いたシリカ配合ゴム組成物が、日本国特開昭62-227908号公報、日本国特開平8-53513号公報（米国特許第5665812号に対応）、日本国特開平8-53576号公報（米国特許第6204322号に対応）に提案されている。

さらにエポキシ化ポリマーを使用したシリカ配合組成物が、日本国特開平9-118785号公報（EP763564に対応）において提案されている。さらに、日本国特開平7-330959号公報には、ジグリシジルアミノ基を含有する多官能化合物によってカップリングされた特定構造のSBR（styrene-butadiene rubber）を使用したタイヤトレッド組成物が、工程加工性、転がり抵抗低減、耐ウエットスキッド性改善を目的として提案されている。

これらに提案されている組成物に使用したゴム材料は、不飽和二重結合を重合体中に多く含む為に、耐熱性、耐候性などの点で劣るものとなる。耐熱性、耐候性に優れた共役ジエン系重合体として、日本国特開昭63-41547号公報に特定の官能基で変性された水添重合体が開示されている。該特許文献には、カーボンと相互作用のある官能基、例えばア

ミノ基を付与することで、カーボンを配合した組成物の特性を改良する方法が記載されている。また、WO 96 / 0 5 2 5 0 号公報（米国特許第 5 8 0 4 6 4 4 号に対応）に水添されたゴムを用いたシリカ配合ゴム組成物が開示されている。しかしながら、この公報の技術はタイヤの製造に適した水添率の低いゴムを用いた組成物の提供を目的にしており、従って、耐熱性、耐候性の点で十分に改良されていないのが現状である。

また、日本国特開平 2 - 6 0 9 4 8 号公報に耐候性、耐熱性に優れたゴム組成物が開示されている。また、日本国特開昭 6 2 - 2 8 3 1 0 5、日本国特開昭 6 3 - 4 1 5 4 7、日本国特開平 3 - 7 4 4 0 9 号公報（米国特許第 5 2 1 6 0 7 4 号に対応）に水添された変性重合体が開示されている。しかしながら、いずれの技術もシリカの分散性、補強性の点で不十分であり、加工性、低発熱性、耐摩耗性の点で劣るものとなる。

また、高分子物質を材料としたシート、フィルム、成形品等の用途において、複数の成分からなる組成物や積層物とすることにより、十分な強度を持たせたり、加工性を改良したり、製品のコストを下げたりする試みが従来から数多く行われている。しかし、異なる種類の高分子物質どうしを混合して組成物とする場合、相容性の良いものの組み合わせは多くない。そして、相容性に劣る高分子物質の組成物は、混合性

の悪さに起因した不均一性、異種の層間の剥離等により、配合による改質効果が不十分な場合があった。

高分子物質の混合性を改善するための一つの成分として、高分子物質に官能基を付与することはよく知られている。例えば日本国特開平2-60948号公報にはラジカル発生剤を用いて官能基を有する不飽和化合物を付加させた水添ジェン系重合体と軟質エラストマーからなる組成物が開示されている。また、日本国特開平3-74409号公報（米国特許第5216074号に対応）にはラジカル発生剤を用いて官能基を有する不飽和化合物を付加させた変性水添ブロック重合体と、熱可塑性樹脂及び／又はゴム質重合体を含有する熱可塑性重合体組成物が開示されている。

また、アスファルト組成物は、道路舗装、防水シート、遮音シート、ルーフィング等の用途に広く利用されている。その際、アスファルトに種々のポリマーを添加して、その性質を改良しようとする試みが多くなされている。

しかしながら、近年、道路通行車両の増大、或いは高速化といった事情に伴って、優れた強度、耐摩耗性の舗装層を形成できるアスファルト組成物の要求や、さらに、強度、耐摩耗性を保持しつつ、こういった高速道路での排水性改良や騒音低減化を目的として、開粒度（空隙率）の高い舗装層を形成できるアスファルト組成物の要求がますます高まっている。

近年、ホットメルト型の接着剤が、環境汚染、労働環境の

観点から広く使用されるようになってきている。しかしながら、保持力と粘着性とのバランスが不十分であり、これらの改良方法として、日本国特開昭64-81877号公報、日本国特開昭61-278578号や「接着」（第32巻1号、27頁（'88））には、トリブロック共重合体とジブロック共重合体よりなる接着剤組成物が開示されている。しかしながら、上記の開示されたいずれの方法でも改良効果は不十分であった。

ポリスチレンは、剛性、透明性、光沢などに優れ、かつ良好な成形性を有していることから各種用途に使用されている。しかしながら、このポリスチレンは耐衝撃性に劣るという大きな欠点があり、この欠点を改良するために各種の未加硫ゴムが強靱化剤として用いられている。中でも、未加硫ゴムの存在下にスチレン系単量体をラジカル重合させて得られる、ゴム状重合体にスチレン系単量体がグラフト重合したスチレン系樹脂組成物が工業的に広く製造されている。

かかる方法において、日本国特開昭57-94014号公報、日本国特開昭63-8411号公報、日本国特開昭63-278920号公報、日本国特開平6-228246号公報には、変性共役ジエン系重合体を用いて、耐衝撃性と外観特性を改良する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法について詳細に検討してみると、耐衝撃性と外観特性のバランスについて実用的に満足しうるものは得られてい

ない。

## 発明の概要

上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明者らは、共役ジエン単量体単位を含む重合体（1-A）、及び共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック（H）を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体（1-B）よりなる群から選ばれる少なくとも1種の非水添重合体を水添して得られる水添重合体（1）と、該水添重合体（1）に結合し、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基（2）からなる1次変性水添重合体であって、該ビニル芳香族単量体単位の含有量、該重合体ブロック（H）の含有量、重量平均分子量及び該共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率が特定の範囲内にある1次変性水添重合体によって、上記課題を解決できることを見出した。更に本発明者らは、ベース重合体（ $\beta$ ）とそこに結合した官能基含有1次変性剤基（ $\gamma$ ）からなる1次変性重合体に2次変性剤を反応させて得られる2次変性重合体によっても上記課題を解決できることを見出した。これらの知見に基づき、本発明を完成するに至った。

従って、本発明の1つの目的は、優れた物性を有する組成

物、例えば、充填剤含有変性重合体組成物、熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体を含有する変性重合体組成物、粘接着性組成物、アスファルト組成物やスチレン系樹脂組成物の製造に好適に用いることができる１次変性重合体や２次変性重合体を提供することである。

本発明の他の１つの目的は、上記の１次変性重合体や２次変性重合体を含有する、充填剤含有変性重合体組成物、変性重合体組成物、粘接着性組成物、アスファルト組成物及びスチレン系樹脂組成物を提供することである。

本発明の他の１つの目的は、該２次変性重合体を含有する組成物の前駆体として用いることのできる組成物であって、ベース重合体( $\beta$ )とそこに結合した官能基含有１次変性剤基( $\gamma$ )からなる該１次変性重合体と、該２次変性剤と、種々の他の成分から選ばれる少なくとも１種を含有する組成物を提供することである。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

#### 発明の詳細な説明

本発明の１つの態様によれば、共役ジエン単量体単位を含む重合体( $1-A$ )、及び共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合

体ブロック（H）を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体（1-B）よりなる群から選ばれる少なくとも1種の非水添重合体を水添して得られる水添重合体（1）と、

該水添重合体（1）に結合し、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基（2）、

からなる1次変性水添重合体であって、下記の（i）～（iv）の特性を有することを特徴とする1次変性水添重合体が提供される。

（i） 該ビニル芳香族単量体単位の含有量が、該水添重合体の重量に対して、0～6.0wt%であり、

（ii） 該重合体ブロック（H）の含有量が、該非水添重合体の重量に対して、0wt%以上、50wt%未満であり、

（iii） 重量平均分子量が2万～200万であり、

（iv） 該共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率が70%を超える。

本発明の理解を容易にするために、以下、本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. 共役ジエン単量体単位を含む重合体（1-A）、及び共

役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック（H）を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体（1-B）よりなる群から選ばれる少なくとも1種の非水添重合体を水添して得られる水添重合体（1）と、

該水添重合体（1）に結合し、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基（2）、

からなる1次変性水添重合体であって、下記の（i）～（iv）の特性を有することを特徴とする1次変性水添重合体。

（i） 該ビニル芳香族単量体単位の含有量が、該水添重合体の重量に対して、0～60wt%であり、

（ii） 該重合体ブロック（H）の含有量が、該非水添重合体の重量に対して、0wt%以上、50wt%未満であり、

（iii） 重量平均分子量が2万～200万であり、

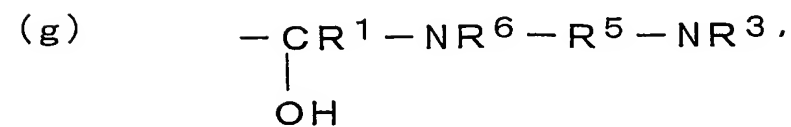
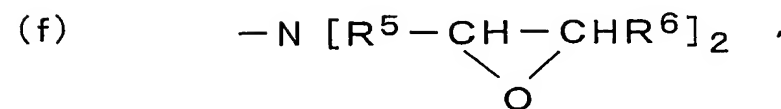
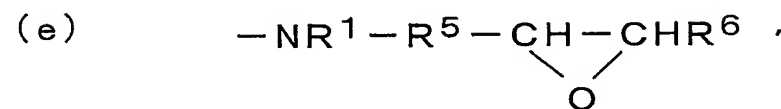
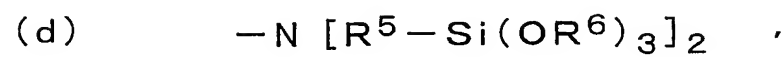
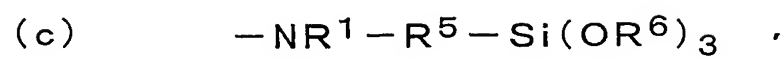
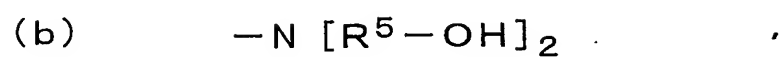
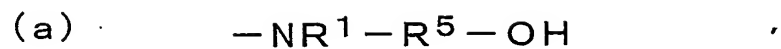
（iv） 該共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率が70%を超える。

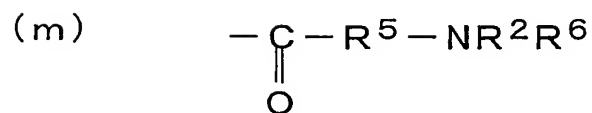
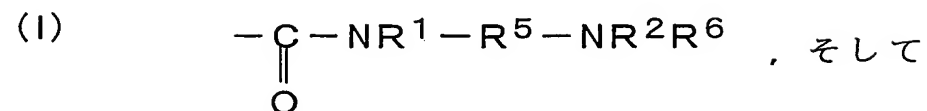
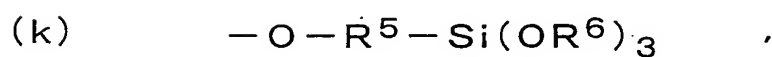
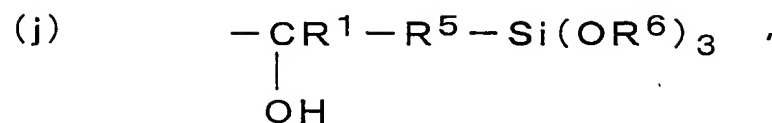
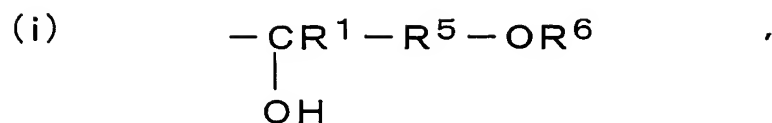
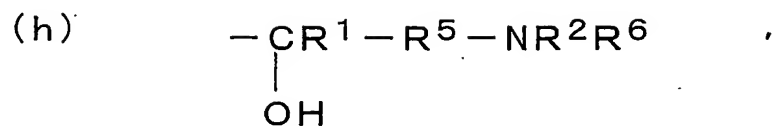
2. 官能基含有1次変性剤基（2）が下記式（a）～（m）よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする、前項1に記載の1次変性水添



1 2

重合体。





上記式 (a) ~ (m) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 24 の炭

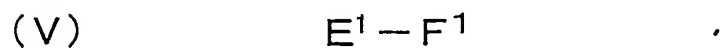
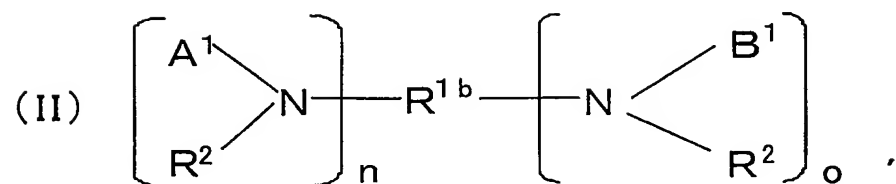
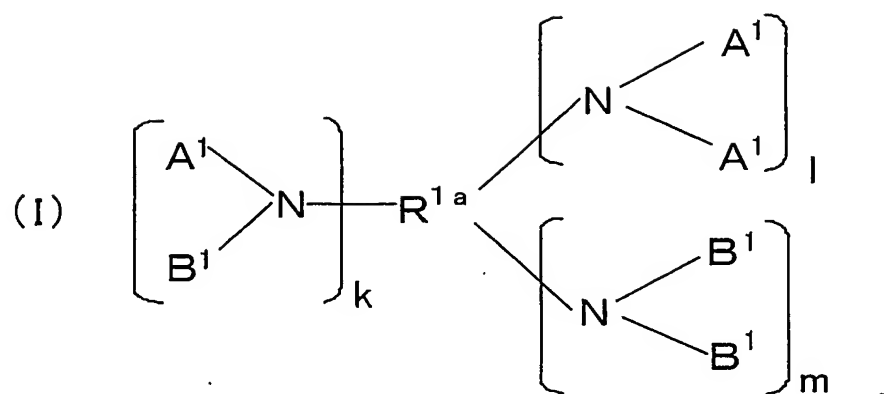
化水素基を表し、且つ、該炭化水素基は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

各  $R^5$  は各々独立に炭素数 1 ～ 48 の炭化水素基を表し、且つ、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

各  $R^6$  は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表し、

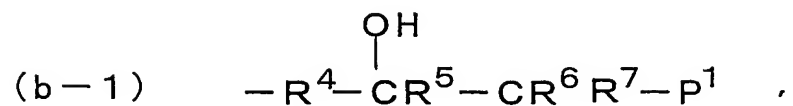
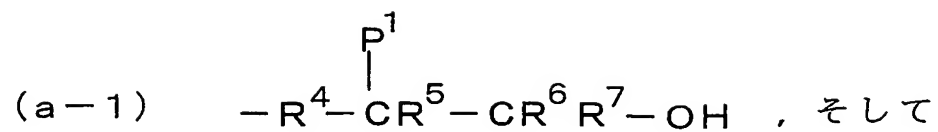
但し、 $R^1 \sim R^5$  には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合していてもよい。

3. 下記式 (I) ～ 式 (V) よりなる群から選ばれる式で表されることを特徴とする、前項 1 又は 2 に記載の 1 次変性水添重合体。

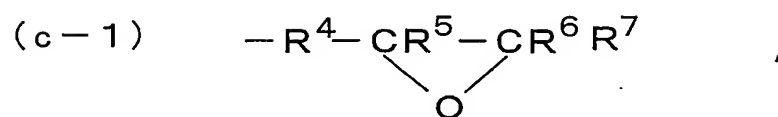


上記の式において、

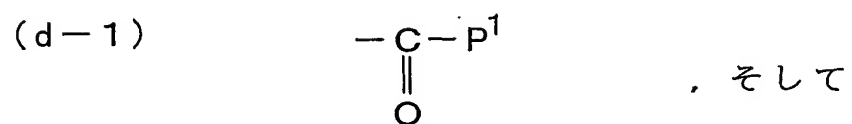
$A^1$  は、下記式 (a-1) と式 (b-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



B<sup>1</sup>は、下記式(c-1)で表される結合単位を表し、



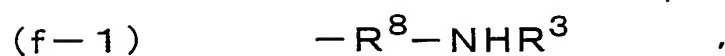
C<sup>1</sup>は、下記式(d-1)と式(e-1)のいずれかで表される結合単位を表し、



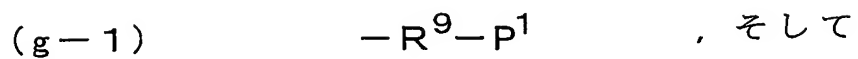
17



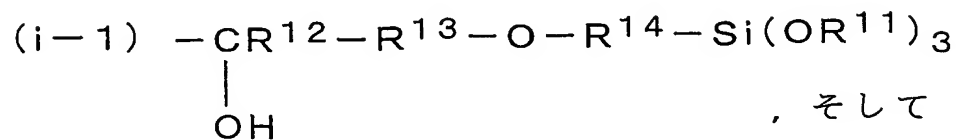
D<sup>1</sup>は、下記式 (f-1) で表される結合単位を表し、

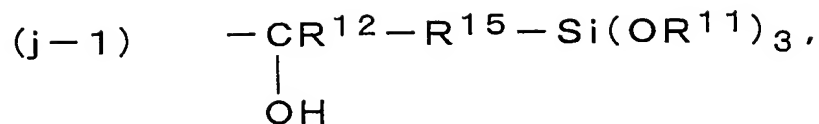


E<sup>1</sup>は、下記式 (g-1) で表される結合単位を表し、



F<sup>1</sup>は、下記式 (h-1) ~ 式 (j-1) のいずれかで表される結合単位を表し、





上記式 (I) ~ 式 (III) 及び式 (a-1) ~ 式 (j-1) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

$P^1$  は該水添重合体 (1) を表し、

$R^{1a}$  は炭素数 1 ~ 48 の 3 価の脂肪族炭化水素基を表し、

$R^{1b}$ 、 $R^4$ 、 $R^8 \sim R^{10}$  及び  $R^{13} \sim R^{15}$  はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 48 のアルキレン基を表し、

$R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^{11}$  は各々独立に炭素数 1 ~ 48 のアルキル基、炭素数 6 ~ 48 のアリール基、炭素数 1 ~ 48 のアルキルと炭素数 6 ~ 48 のアリールからなるアルキルアリール基、炭素数 1 ~ 48 のアルキルと炭素数 6 ~ 48 のアリールからなるアラルキル基、または炭素数 3 ~ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 $R^{1a}$ 、 $R^{1b}$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^8 \sim R^{10}$  及び  $R^{13} \sim R^{15}$  は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ~ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$  及び  $R^{12}$  は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキルと炭素数 6 ～ 48 のアリールからなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキルと炭素数 6 ～ 48 のアリールからなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 $R^{1a}$ 、 $R^{1b}$ 、 $R^2 \sim R^4$  及び  $R^8 \sim R^{15}$  には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合していてもよく、

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  は各々独立に 0 以上の整数であり、但し、 $k$  と  $l$  は同時に 0 ではなく、 $n$  は 1 以上の整数である。

4. 前項 1 ～ 3 のいずれかの 1 次変性水添重合体 (A-1) の 100 重量部、及び

補強性充填剤 (B) の 0.5 ～ 300 重量部、を包含する充填剤含有変性重合体組成物。

5. 該 1 次変性水添重合体 (A-1) の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の 2 次変性剤 (C) の 0.01 ～ 20 重量部を更に包含することを特徴と



する、前項4に記載の充填剤含有変性重合体組成物。

6. 該補強性充填剤(B)が、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、前項4又は5に記載の充填剤含有変性重合体組成物。

7. 前項4～6のいずれかの充填剤含有変性重合体組成物を加橋剤の存在下で架橋して得られる、架橋された充填剤含有変性重合体組成物。

8. 前項1～3のいずれかの1次変性水添重合体である成分(A-1)を、成分(A-1)と成分(D)の合計100重量部に対して1～99重量部と、

1次変性水添重合体(A-1)以外の熱可塑性樹脂及び1次変性水添重合体(A-1)以外のゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である成分(D)を、成分(A-1)と成分(D)の合計100重量部に対して99～1重量部

を包含することを特徴とする変性重合体組成物。

9. 該1次変性水添重合体(A-1)の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリ

## 21

ゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤である成分(C)の、成分(A-1)と成分(D)の合計100重量部に対して0.01~20重量部を更に包含することを特徴とする、前項8に記載の変性重合体組成物。

10. 成分(D)におけるゴム状重合体が、共役ジエン系単量体単位からなる共役ジエン系重合体、共役ジエン系単量体単位とビニル芳香族単量体単位からなるランダム共重合体、共役ジエン系単量体単位とビニル芳香族単量体単位からなるブロック共重合体、非ジエン系重合体及び天然ゴムよりなる群から選ばれる少なくとも1種のゴム状重合体であり、

該ゴム状重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されていることを特徴とする、前項8又は9に記載の変性重合体組成物。

11. 成分(D)における熱可塑性樹脂が官能基含有熱可塑性樹脂であり、成分(D)におけるゴム状重合体が官能基含有ゴム状重合体であり、該官能基含有熱可塑性樹脂と該官能基含有ゴム状重合体は各々該1次変性水添重合体(A-1)の変性剤基の官能基と反応性を有する少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする、前項8~10のいずれかに記載の変性重合体組成物。

12. 該官能基含有熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂及びポリオキシメチレン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする、前項11に記載の変性重合体組成物。

13. 前項1～3のいずれかの1次変性水添重合体（A-1）の100重量部、及び

粘着付与剤（E）の20～400重量部  
を包含する粘接着性組成物。

14. 該1次変性水添重合体（A-1）の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤（C）の0.01～20重量部を更に包含することを特徴とする、前項13に記載の粘接着性組成物。

15. 前項1～3のいずれかの1次変性水添重合体（A-1）の0.5～50重量部、及び

アスファルト（F）の100重量部

を包含するアスファルト組成物。

16. 該1次変性水添重合体(A-1)の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤(C)の0.01~20重量部を更に包含することを特徴とする、前項15に記載のアスファルト組成物。

17. 前項1~3のいずれかの1次変性水添重合体である成分(A-1)を、成分(A-1)と成分(G)の合計100重量部に対して2~30重量部と、

芳香族ビニル単量体、又は芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体の混合物である成分(G)を、成分(A-1)と成分(G)の合計100重量部に対して98~70重量部

を包含する原料混合物をラジカル重合反応に付して得られることを特徴とする、スチレン系樹脂組成物。

18. 該原料混合物が、該1次変性水添重合体(A-1)の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤(C)の、成分(A-1)と成分(G)の合計100重量部に対して0.01~20重量部を更に包

含することを特徴とする、前項 17 に記載のスチレン系樹脂組成物。

19. 前項 17 又は 18 のスチレン系樹脂組成物の製造方法であって、下記の工程 (1) と工程 (2) を包含することを特徴とする方法。

(1) 前項 1 ～ 3 のいずれかの 1 次変性水添重合体 (A-1) と、芳香族ビニル単量体、又は芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体の混合物 (G) と、さらに所望により、2 次変性剤 (C) 及び補強性充填剤 (B) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の成分を包含する原料混合物を提供し、そして

(2) 該原料混合物をラジカル重合反応に付し、  
こうしてスチレン系樹脂組成物を得る。

## 20. ベース重合体 ( $\beta$ ) と

該ベース重合体 ( $\beta$ ) に結合した、官能基含有変性剤基 ( $\delta$ )

からなる2次変性重合体であり、

該2次変性重合体は、ベース重合体 ( $\beta$ ) と該ベース重合体に結合した、官能基含有1次変性剤基 ( $\gamma$ ) からなる1次変性重合体に2次変性剤を反応させて、官能基含有変性剤基 ( $\delta$ ) を形成することにより得られ、該2次変性剤は、該1次変性重合体の該1次変性剤基 ( $\gamma$ ) の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体と官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、該2次変性剤の量は、該1次変性重合体の該1次変性剤基 ( $\gamma$ ) の該官能基1当量あたり0.3～1.0モルであり、

該1次変性重合体のベース重合体 ( $\beta$ ) は、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、下記の重合体 ( $\beta-1$ ) ～重合体 ( $\beta-3$ ) :

( $\beta-1$ ) 共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体、

( $\beta-2$ ) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック (H) を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体であって、該重合体ブロック (H) の含有量が、水添さ

れていない状態の該共重合体の重量に対して50wt%未満である共重合体、及び

( $\beta - 3$ ) ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族重合体

よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

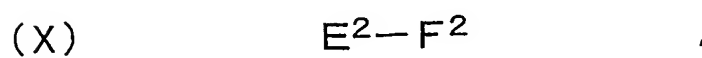
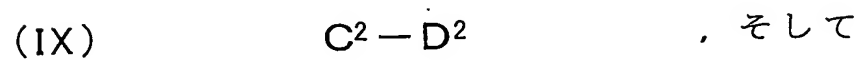
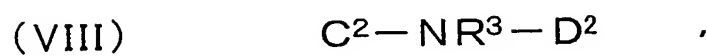
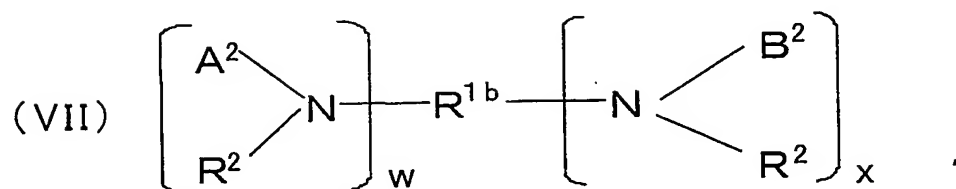
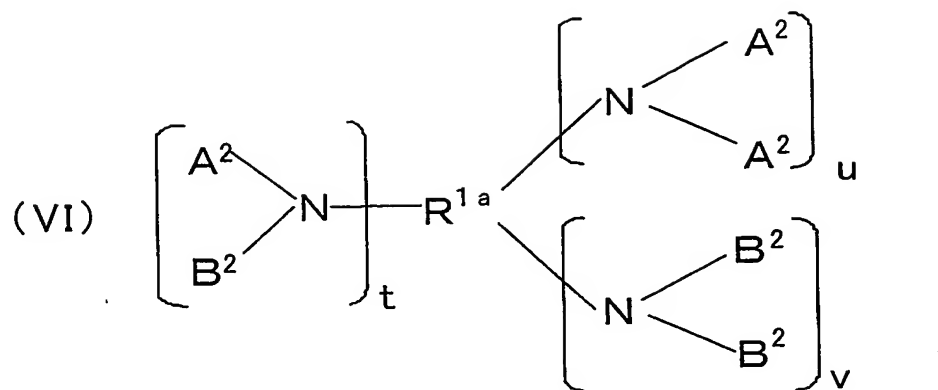
該1次変性重合体の官能基含有該1次変性剤基( $r$ )が上記式(a)~(m)よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする、2次変性重合体。

21. 該1次変性重合体が上記式(I)~式(V)よりなる群から選ばれる式で表されることを特徴とする前項20に記載の2次変性重合体。

22. 該2次変性剤である該官能性単量体と該官能性オリゴマーが、各々、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする、前項20または21に記載の2次変性重合体。

23. 下記式(VI)~式(X)よりなる群から選ばれる式で表されることを特徴とする、前項20~22のいずれかに

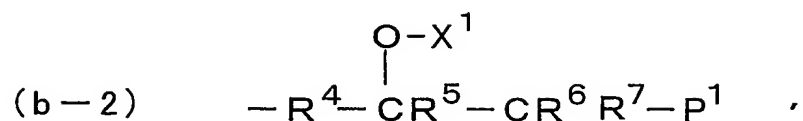
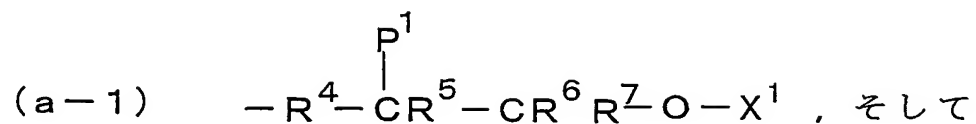
記載の 2 次変性重合体。



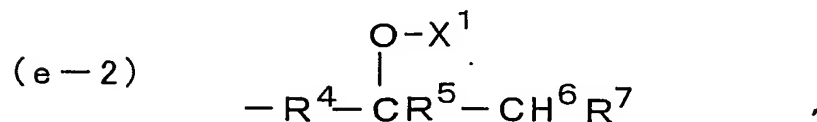
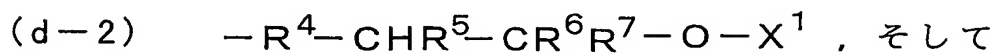
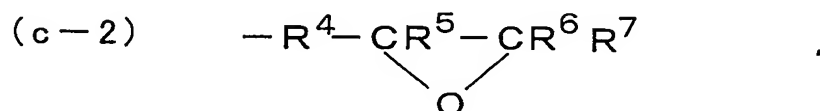
上記の式において、



A<sup>2</sup>は、下記式（a-2）と式（b-2）のいずれかで表される結合単位を表し、



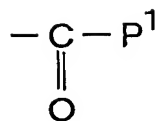
B<sup>2</sup>は、下記式（c-2）～式（e-2）のいずれかで表される結合単位を表し、



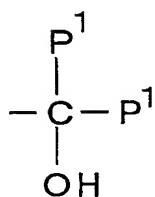
C<sup>2</sup>は、下記式（f-2）～式（h-2）のいずれかで表される結合単位を表し、

29

(f-2)

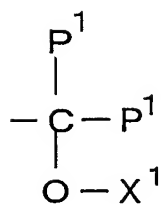


(g-2)



, そして

(h-2)



D<sup>2</sup>は、下記式 (i-2) で表される結合単位を表し、

(i-2)



E<sup>2</sup>は、下記式 (j-2) で表される結合単位を表し、

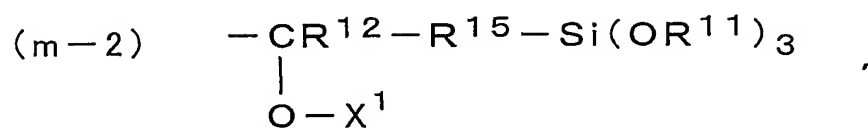
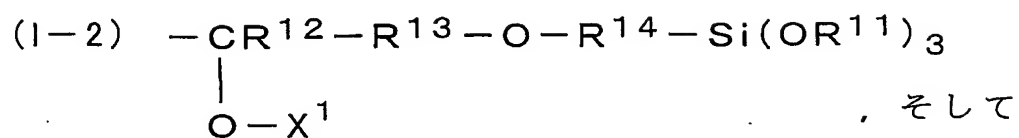
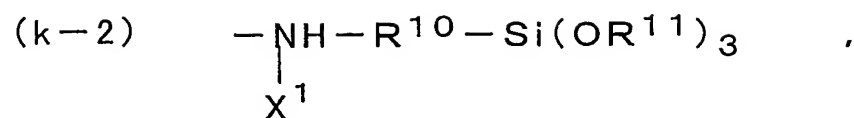
(j-2)



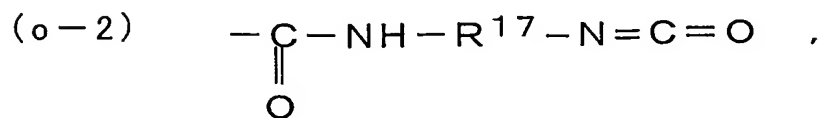
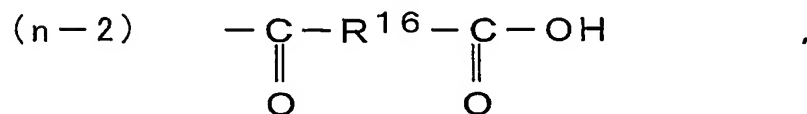
, そして

F<sup>2</sup>は、下記式 (k-2) ~ 式 (m-2) のいずれかで表

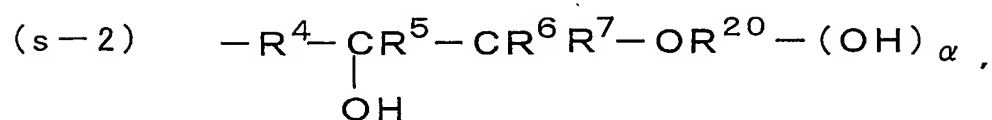
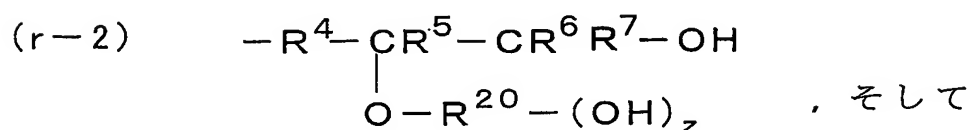
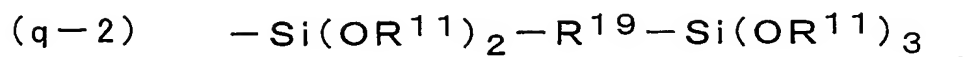
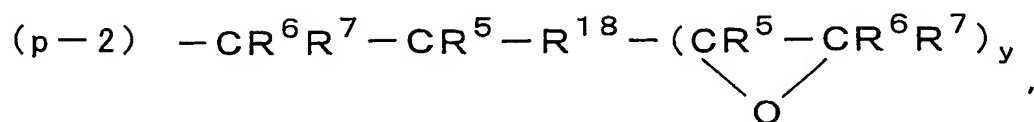
される結合単位を表し、



但し、 $\text{X}^1$ は、下記式 (n-2) ~ 式 (s-2) のいずれかで表される結合単位を表し、



31



上記式 (VI) ~ 式 (VIII) 及び式 (a-2) ~ 式 (s-2) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

P<sup>1</sup> はベース重合体を表し、

R<sup>1a</sup> は炭素数 1 ~ 48 の 3 価の脂肪族炭化水素基を表し、

R<sup>1b</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup> ~ R<sup>10</sup> 及び R<sup>13</sup> ~ R<sup>20</sup> はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 48 のアルキレン基を表し、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>11</sup> は各々独立に炭素数 1 ~ 48 のアルキ

## 3 2

ル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキルと炭素数 6 ～ 48 のアリールからなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキルと炭素数 6 ～ 48 のアリールからなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 $R^{1a}$ 、 $R^{1b}$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^8 \sim R^{10}$ 、 $R^{13} \sim R^{15}$  及び  $R^{17} \sim R^{20}$  は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$  及び  $R^{12}$  は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキルと炭素数 6 ～ 48 のアリールからなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキルと炭素数 6 ～ 48 のアリールからなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 $R^{1a}$ 、 $R^{1b}$ 、 $R^2 \sim R^4$  及び  $R^8 \sim R^{20}$  には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合していてもよく、

$t$ 、 $u$ 、 $v$ 、 $x$  は各々独立に 0 以上の整数であり、但し、 $t$  と  $u$  は同時に 0 ではなく、 $w$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $\alpha$  は各々独立に 1

以上の整数である。

24. 前項20～23のいずれかの2次変性重合体を製造するための方法であって、下記の工程(1)と工程(2)を包含することを特徴とする方法。

(1) 下記の重合体( $\beta - 1$ )～重合体( $\beta - 3$ ):

( $\beta - 1$ ) 共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体、

( $\beta - 2$ ) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック(H)を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体であって、該重合体ブロック(H)の含有量が、水添されていない状態の該共重合体の重量に対して50wt%未満である共重合体、及び

( $\beta - 3$ ) ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族重合体

よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されているベース重合体( $\beta$ )と、

該ベース重合体( $\beta$ )に結合した、上記式(a)～(m)よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基( $\gamma$ )、  
からなる1次変性重合体を提供し、

該1次変性重合体は、リビング末端を有するベース重合体を有機リチウム化合物を重合触媒として用いるリビングアニオン重合で製造し、そして、官能基含有1次変性剤を該ベース重合体のリビング末端に付加反応させて1次変性重合体を得、所望により、該1次変性重合体を部分的に又は完全に水添することによる方法によって得られ、

(2) 該1次変性重合体の該1次変性剤基( $\gamma$ )の該官能基と反応性を有する官能基を有する2次変性剤を、該1次変性重合体と反応させて官能基含有変性剤基( $\delta$ )を形成し、その際、該2次変性剤の量は、該1次変性重合体の該1次変性剤基( $\gamma$ )の該官能基1当量あたり0.3～10モルであり、

こうして2次変性重合体を得る。

25. 前項20～23のいずれかの2次変性重合体(A-2)の100重量部、及び

補強性充填剤(B)の0.5～300重量部、  
を包含する充填剤含有変性重合体組成物。

26. 該補強性充填剤(B)が、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、前項25に記載の充填剤含有変性重合体組成物。

27. 前項25又は26の該充填剤含有変性重合体組成物を加橋剤の存在下で架橋して得られる、架橋された充填剤含有変性重合体組成物。

28. 前項20～23のいずれかの2次変性重合体（A-2）を、成分（A-2）と成分（D）の合計100重量部に対して1～99重量部と、

2次変性重合体（A-2）以外の熱可塑性樹脂及び2次変性重合体（A-2）以外のゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である成分（D）を、成分（A-2）と成分（D）の合計100重量部に対して99～1重量部

を包含することを特徴とする変性重合体組成物。

29. 成分（D）における熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂及びポリオキシメチレン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする、前項28に記載の変性重合体組成物。



30. 前項28又は29の変性重合体組成物を架橋剤の存在下に熔融混練して得られる架橋変性重合体組成物。

31. 前項20～23のいずれかの2次変性重合体（A－2）の100重量部、及び

粘着付与剤（E）の20～400重量部を包含する粘接着性組成物。

32. 前項20～23のいずれかの2次変性重合体（A－2）の0.5～50重量部、及び

アスファルト（F）の100重量部を包含するアスファルト組成物。

33. 前項20～23のいずれかの2次変性重合体（A－2）を、成分（A－2）と成分（G）の合計100重量部に対して2～30重量部と、

芳香族ビニル単量体、又は芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体の混合物である成分（G）を、成分（A－2）と成分（G）の合計100重量部に対して98～70重量部

を包含する原料混合物をラジカル重合反応に付して得られることを特徴とする、スチレン系樹脂組成物。

34. 該原料混合物が、補強性充填剤（B）の、成分（A-2）100重量部に対して0.5～300重量部を更に包含することを特徴とする、前項33に記載のスチレン系樹脂組成物。

35. 該補強性充填剤（B）が、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、前項34に記載のスチレン系樹脂組成物。

36. 下記の重合体（ $\beta-1$ ）～重合体（ $\beta-3$ ）：

（ $\beta-1$ ）共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体、

（ $\beta-2$ ）共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック（H）を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合体であって、該重合体ブロック（H）の含有量が、水添されていない状態の該共重合体の重量に対して50wt%未満である共重合体、及び

（ $\beta-3$ ）ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族重合体

## 38

よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されているベース重合体 ( $\beta$ ) と、

該ベース重合体 ( $\beta$ ) に結合した、上記式 (a) ~ (m) よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基 ( $\gamma$ )、  
からなる1次変性重合体 (A-3) の100重量部、

補強性充填剤 (B) の0.5 ~ 300重量部、及び

該1次変性重合体 (A-3) の変性剤基 ( $\gamma$ ) の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤 (C) の0.01 ~ 20重量部  
を包含する充填剤含有変性重合体組成物。

37. 該補強性充填剤 (B) が、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、前項36に記載の充填剤含有変性重合体組成物。

38. 前項36又は37の該充填剤含有変性重合体組成物を加橋剤の存在下で架橋して得られる、架橋された充填剤含有変性重合体組成物。

39. 下記の重合体 ( $\beta - 1$ ) ~ 重合体 ( $\beta - 3$ ) :

( $\beta - 1$ ) 共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体、

( $\beta - 2$ ) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック (H) を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合体であって、該重合体ブロック (H) の含有量が、水添されていない状態の該共重合体の重量に対して50wt%未満である共重合体、及び

( $\beta - 3$ ) ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族重合体

よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されているベース重合体 ( $\beta$ ) と、

該ベース重合体 ( $\beta$ ) に結合した、上記式 (a) ~ (m) よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基 ( $\gamma$ )、  
からなる1次変性重合体 (A-3) を、成分 (A-3) と成分 (D) の合計100重量部に対して1~99重量部、

1次変性重合体 (A-3) 以外の熱可塑性樹脂及び1次変性重合体 (A-3) 以外のゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である成分 (D) を、成分 (A

－ 3 ) と成分 ( D ) の合計 1 0 0 重量部に対して 9 9 ～ 1 重量部、及び

該 1 次変性重合体 ( A - 3 ) の変性剤基 (  $\gamma$  ) の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の 2 次変性剤である成分 ( C ) の、成分 ( A - 3 ) と成分 ( D ) の合計 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ～ 2 0 重量部を包含することを特徴とする変性重合体組成物。

4 0 . 成分 ( D ) における熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂及びポリオキシメチレン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、酸無水物基、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有することを特徴とする、前項 3 9 に記載の変性重合体組成物。

4 1 . 前項 3 9 又は 4 0 のいずれかの変性重合体組成物を架橋剤の存在下に熔融混練して得られる架橋変性重合体組成物。

4 2 . 下記の重合体 (  $\beta - 1$  ) ～重合体 (  $\beta - 3$  ) :

(  $\beta - 1$  ) 共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合

体、

( $\beta - 2$ ) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック(H)を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合体であって、該重合体ブロック(H)の含有量が、水添されていない状態の該共重合体の重量に対して50wt%未満である共重合体、及び

( $\beta - 3$ ) ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族重合体

よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されているベース重合体( $\beta$ )と、

該ベース重合体( $\beta$ )に結合した、上記式(a)~(m)よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基( $r$ )、

からなる1次変性重合体(A-3)の100重量部、

粘着付与剤(E)の20~400重量部、及び

該1次変性重合体(A-3)の変性剤基( $r$ )の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤(C)の0.01~20重量部

を包含する粘接着性組成物。

43. 下記の重合体 ( $\beta - 1$ ) ~ 重合体 ( $\beta - 3$ ) :

( $\beta - 1$ ) 共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体、

( $\beta - 2$ ) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック (H) を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合体であって、該重合体ブロック (H) の含有量が、水添されていない状態の該共重合体の重量に対して50wt%未満である共重合体、及び

( $\beta - 3$ ) ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族重合体

よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されているベース重合体 ( $\beta$ ) と、

該ベース重合体 ( $\beta$ ) に結合した、上記式 (a) ~ (m) よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基 ( $\gamma$ )、

からなる1次変性重合体 (A-3) の0.5~50重量部、アスファルト (F) の100重量部、及び

該1次変性重合体 (A-3) の変性剤基の官能基 ( $\gamma$ ) と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリ

## 4 3

ゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤  
(C)の0.01~20重量部  
を包含するアスファルト組成物。

4 4. 下記の重合体 ( $\beta - 1$ ) ~ 重合体 ( $\beta - 3$ ) :

( $\beta - 1$ ) 共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体、

( $\beta - 2$ ) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック(H)を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合体であって、該重合体ブロック(H)の含有量が、水添されていない状態の該共重合体の重量に対して50wt%未満である共重合体、及び

( $\beta - 3$ ) ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族重合体

よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されているベース重合体( $\beta$ )と、

該ベース重合体( $\beta$ )に結合した、上記式(a)~(m)よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基( $\gamma$ )、

からなる1次変性重合体(A-3)を、成分(A-3)と成



## 4 4

分（G）の合計 1 0 0 重量部に対して 2 ～ 3 0 重量部、

芳香族ビニル単量体、又は芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体の混合物である成分（G）を、成分（A－3）と成分（G）の合計 1 0 0 重量部に対して 9 8 ～ 7 0 重量部、及び

該 1 次変性重合体（A－3）の変性剤基（ $\gamma$ ）の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の 2 次変性剤（C）の、成分（A－3）と成分（G）の合計 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ～ 2 0 重量部

を包含する原料混合物をラジカル重合反応に付して得られることを特徴とする、スチレン系樹脂組成物。

4 5 . 該原料混合物が、補強性充填剤（B）の、成分（A－3）1 0 0 重量部に対して 0 . 5 ～ 3 0 0 重量部を更に包含することを特徴とする、前項 4 4 に記載のスチレン系樹脂組成物。

4 6 . 該補強性充填剤（B）が、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、前項 4 5 に記載のスチレン系樹脂組成物。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において、重合体を構成する各単量体単位の命名は、該単量体単位が由来する単量体の命名に従っている。例えば、「ビニル芳香族単量体単位」とは、単量体であるビニル芳香族化合物を重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、置換ビニル基に由来する置換エチレン基の二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。また、「共役ジエン単量体単位」とは、単量体である共役ジエンを重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、共役ジエン単量体に由来するオレフィンの二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。

本発明の1次変性水添重合体は、共役ジエン単量体単位を含む重合体(1-A)、及び共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック(H)を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体(1-B)よりなる群から選ばれる少なくとも1種の非水添重合体を水添して得られる水添重合体(1)と、該水添重合体(1)に結合し、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基(2)、からなる1次変性水添重合体であって、下記の(i)～(iv)の特性を有することを特徴とする1次変性水添重合体である。

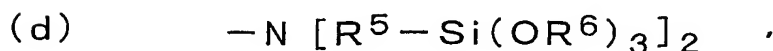
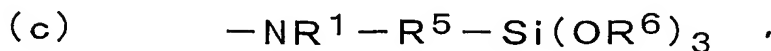
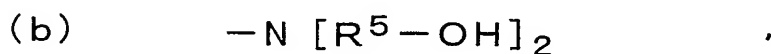
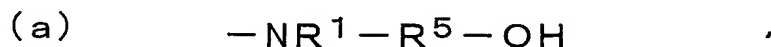
(i) 該ビニル芳香族単量体単位の含有量が、該水添重合体の重量に対して、0～60wt%であり、

(ii) 該重合体ブロック(H)の含有量が、該非水添重合体の重量に対して、0wt%以上、50wt%未満であり、

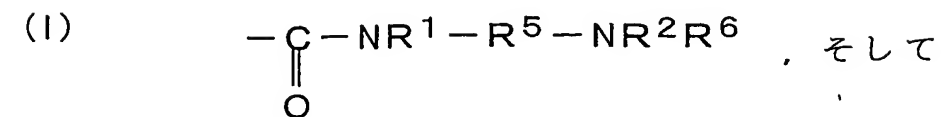
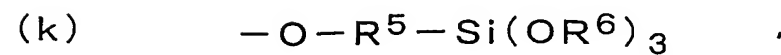
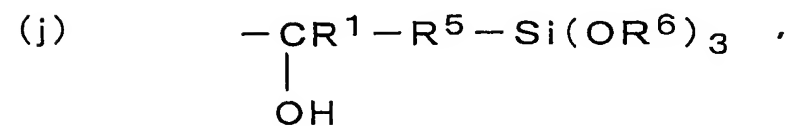
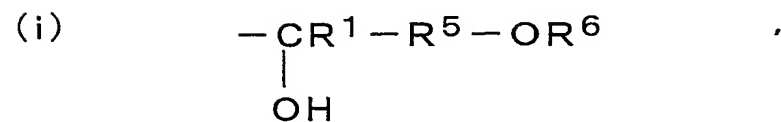
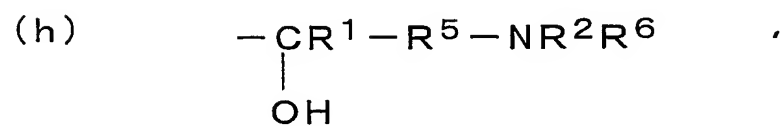
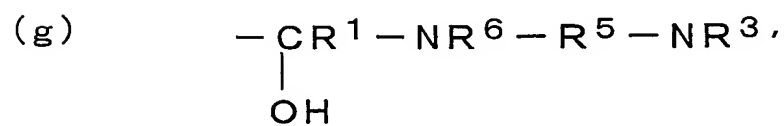
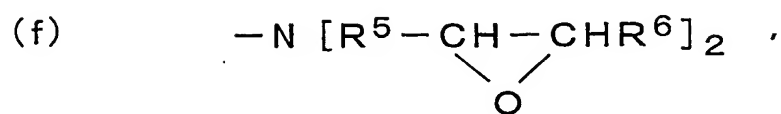
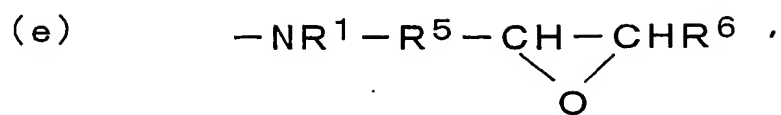
(iii) 重量平均分子量が2万～200万であり、

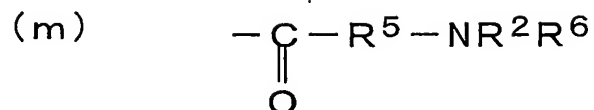
(iv) 該共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率が70%を超える。

本発明の1次変性水添重合体の官能基含有1次変性剤基(2)は水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有し、好ましくは、下記式(a)～(m)よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する。



47





上記式 (a) ~ (m) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を表し、且つ、該炭化水素基は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ~ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

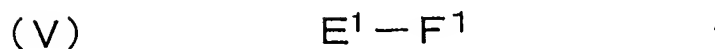
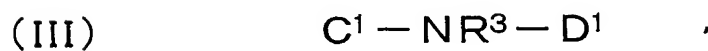
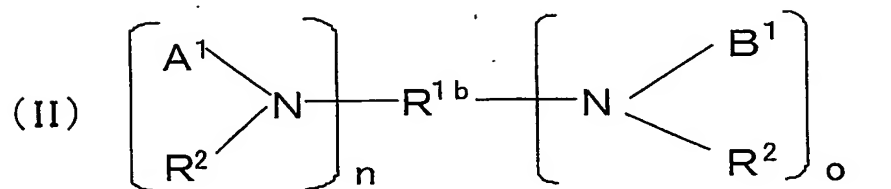
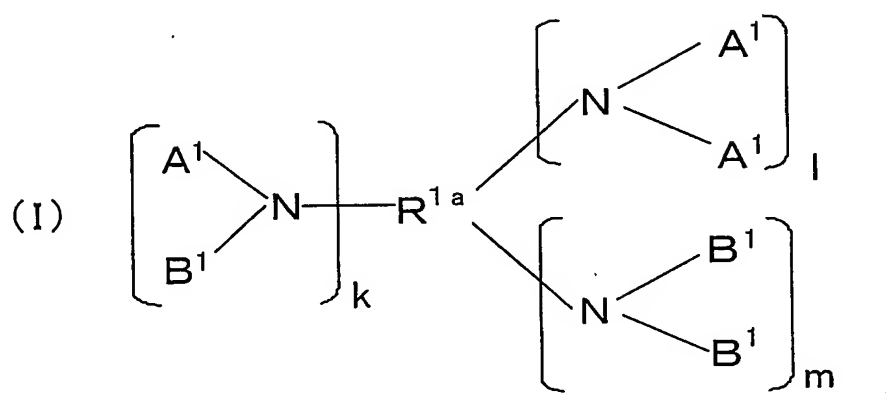
各 R<sup>5</sup> は各々独立に炭素数 1 ~ 48 の炭化水素基を表し、且つ、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ~ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

各 R<sup>6</sup> は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表し、

但し、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素

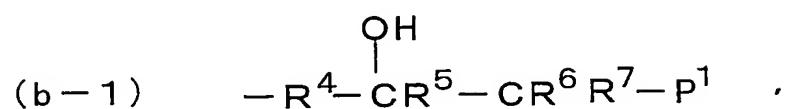
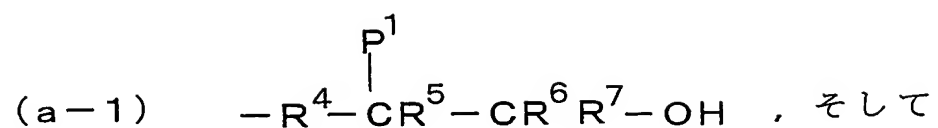
原子よりなる群から選ばれる少なくとも1種の原子が結合していてもよい。

更に好ましい1次変性水添重合体は、下記式(I)～式(V)よりなる群から選ばれる式で表される1次変性水添重合体である。

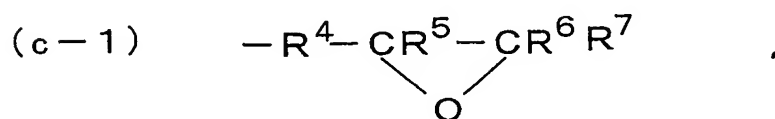


上記の式において、

A<sup>1</sup>は、下記式 (a-1) と式 (b-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



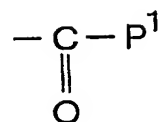
B<sup>1</sup>は、下記式 (c-1) で表される結合単位を表し、



C<sup>1</sup>は、下記式 (d-1) と式 (e-1) のいずれかで表される結合単位を表し、

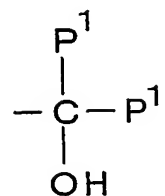
51

(d-1)



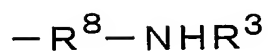
, そして

(e-1)



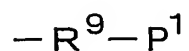
D<sup>1</sup>は、下記式 (f-1) で表される結合単位を表し、

(f-1)



E<sup>1</sup>は、下記式 (g-1) で表される結合単位を表し、

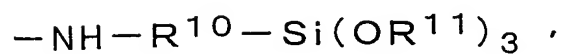
(g-1)



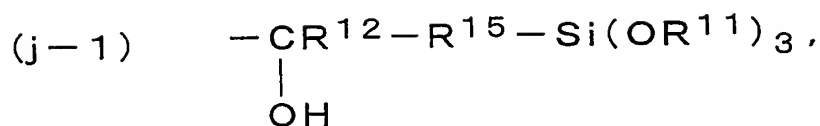
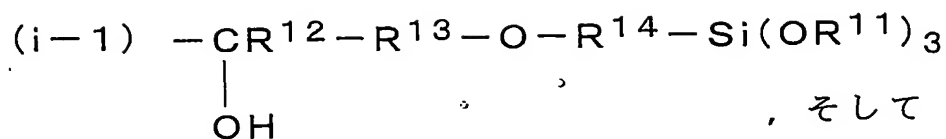
, そして

F<sup>1</sup>は、下記式 (h-1) ~ 式 (j-1) のいずれかで表される結合単位を表し、

(h-1)







上記式 (I) ~ 式 (III) 及び式 (a-1) ~ 式 (j-1) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

P<sup>1</sup> は該水添重合体 (1) を表し、

R<sup>1a</sup> は炭素数 1 ~ 48 の 3 価の脂肪族炭化水素基を表し、

R<sup>1b</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup> ~ R<sup>10</sup> 及び R<sup>13</sup> ~ R<sup>15</sup> はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 48 のアルキレン基を表し、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>11</sup> は各々独立に炭素数 1 ~ 48 のアルキル基、炭素数 6 ~ 48 のアリール基、炭素数 1 ~ 48 のアルキルと炭素数 6 ~ 48 のアリールからなるアルキルアリール基、炭素数 1 ~ 48 のアルキルと炭素数 6 ~ 48 のアリールからなるラルキル基、または炭素数 3 ~ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、R<sup>1a</sup>、R<sup>1b</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup> ~ R<sup>10</sup> 及び R<sup>13</sup> ~

$R^{15}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数1～24のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び $R^{12}$ は各々独立に水素原子、炭素数1～48のアルキル基、炭素数6～48のアリール基、炭素数1～48のアルキルと炭素数6～48のアリールからなるアルキルアリール基、炭素数1～48のアルキルと炭素数6～48のアリールからなるアラルキル基、または炭素数3～48のシクロアルキル基を表し、

但し、 $R^{1a}$ 、 $R^{1b}$ 、 $R^2 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{15}$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも1種の原子が結合していてもよく、

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $o$ は各々独立に0以上の整数であり、但し、 $k$ と $l$ は同時に0ではなく、 $n$ は1以上の整数である。

本発明の1次変性水添重合体の前駆体である水添重合体(1)(以下、屢々、「水添重合体(1)であるベース重合体」とも呼ぶ)は、共役ジエン単量体単位を含む重合体(1-A)、及び共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック

(H) を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体  
(1-B) よりなる群から選ばれる少なくとも1種の非水添  
重合体を水添して得られるものである。

本発明において、1次変性水添重合体の特性(i)、即ち、  
水添重合体の重量に対するビニル芳香族単量体単位の含有量  
は0~60wt%であり、好ましくは5~50wt%、更に  
好ましくは10~35wt%である。ビニル芳香族単量体単  
位の含有量が本発明の範囲内であると、優れた特性を有する  
組成物を調製するのに有利である。特に機械強度、加工性に  
優れた組成物を得る場合、ビニル芳香族単量体単位の含有量  
は、10~35wt%であることが好ましい。

本発明の1次変性水添重合体の特性(ii)、即ち、非水  
添重合体の重量に対するビニル芳香族単量体重合体の重合体  
ブロック(H)の含有量は、0wt%以上、50wt%未満  
であり、好ましくは5~40wt%、更に好ましくは5~3  
0wt%である。1次変性水添重合体が重合体ブロック

(H) を含有する場合、その下限は5wt%である。ブロッ  
ク(H)の含有量が50wt%未満の1次変性水添重合体を  
用いて組成物を調製すると、柔軟性の良好な組成物が得られ  
る。

該重合体ブロック(H)の含有量は、例えば四酸化オスミ  
ウムを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリープチ  
ルハイドロパーオキサイドにより酸化分解する方法(I. M.

KOLTHOFF et.al, J .Polym. Sci. 1, 429 (1946)に記載の方法) で得られるビニル芳香族単量体の重合体ブロック成分の重量(但し、平均重合度が約30以下のビニル芳香族単量体の重合体成分は除かれている)を用いて、次の式から求めることができる。

該重合体ブロック(H)の含有量(wt%) = (水素添加前の共重合体中のビニル芳香族単量体重合体ブロック重量 / 水素添加前の共重合体の重量) × 100

本発明において、水素添加前の重合体の共役ジエン部分のミクロ構造(シス、トランス、ビニルの比率)は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができ、特に制限はない。一般的に共役ジエン系単量体として1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合は5~80%、好ましくは10~60%であり、共役ジエン系単量体としてイソプレンのみを使用した場合や1, 3-ブタジエンとイソプレンを併用した場合には、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量は一般に3~75%、好ましくは5~60%であることが推奨される。なお、本発明においては、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量(但し、共役ジエン系単量体として1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量)を以後、「ビニル結合量」と呼ぶ。

重合体鎖中のビニル結合は、均一に分布していてもテーパ

一状に分布していても良い。また、ビニル結合含量の異なる重合体がブロックになっていても良い。ビニル結合含量の分布は、重合条件（すなわちビニル量調整剤の種類、量及び重合温度など）で制御することができる。例えば、共役ジエン系単量体を重合する時や、共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体を共重合する時に用いるビニル量調整剤（第3級アミン化合物またはエーテル化合物）の種類と量が一定の場合、重合中のポリマー鎖に組み込まれるビニル結合の量は、重合温度によって決まる。従って、等温で重合した重合体は、ビニル結合含量が均一に分布した重合体となる。これに対し、昇温で重合した重合体の場合は、（低温で重合した）初期の重合体のビニル結合含量は高く、（高温で重合した）後半の重合体のビニル結合含量は低いといった具合に、ビニル結合含量に差のある重合体となる。かかる構造を有する重合体に水素を添加することにより、後述する特異構造の水添重合体が得られる。

本発明の1次変性水添重合体の特性（i i i）としては、重量平均分子量は2～200万、好ましくは5～150万、更に好ましくは10～100万である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定を行い、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めることができる。

本発明において、1次変性水添重合体の分子量分布は、1.05～5.0の範囲が好ましい。また、後述するように分子量分布は、1次変性水添重合体鎖中のビニル結合含量の最大値と最小値の差や水素添加率によって、その好ましい範囲が異なる。例えば、ビニル結合含量の最大値と最小値の差が10wt%未満の場合、分子量分布は1.5未満が好ましく、また、ビニル結合含量の最大値と最小値の差が10wt%未満であり、水素添加率が70%を越え、85%未満である場合、分子量分布は1.5～5.0が好ましい。分子量分布も、重量平均分子量と同様に、GPCによる測定から求めることができる。

本発明の1次変性水添重合体は、共役ジエン系単量体からなる重合体又は共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体からなる共重合体の水素添加物である。1次変性水添重合体の特性（iv）としては、共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率は70%を超え、好ましくは75%以上、更に好ましくは80%以上である。特に耐候性に優れたゴム組成物を製造するためには、水添率は80%以上、好ましくは85%以上、更に好ましくは90%以上であることが推奨される。

しかし、後述するように、1次変性水添重合体鎖中のビニル結合含量および分子量分布との関係においては、水添率は70%以上、85%未満が好ましい場合もある。また、加硫特性の良好な加硫組成物を得る場合には、水添率は98%以

下、好ましくは95%以下、更に好ましくは90%以下であることが推奨される。更に、本発明における1次変性水添重合体において、特に熱安定性に優れた組成物を得る場合は、ビニル結合の水添率が85%以上、好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上であることが推奨される。なお、共重合体中のビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、水添率は通常50%以下、好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下である。

上記の特性(i)～(iv)を満足する本発明の1次変性水添重合体として特に好ましいものを次に例示する。

1) 1次変性水添重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10wt%以上である1次変性水添重合体。

2) 1次変性水添重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10wt%未満であり、しかも分子量分布が1.55未満である1次変性水添重合体。

3) 1次変性水添重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10wt%未満であり、しかも分子量分布が1.55～5.0、共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率が70%を超え、85%未満である1次変性水添重合体。

4) GPC/F T I R測定で得られる分子量と末端メチル

炭素原子の個数の関係が、次の一般式(①)の関係を満たす1次変性水添重合体。

$$V_a - V_b < 0.03 V_c \quad (①)$$

(ここで、 $V$ は重合体に存在する炭素原子において、炭素原子1000個あたりに含まれる末端メチル炭素原子の個数であり、 $V_a$ はピークトップ分子量の2倍の分子量である重合体の $V$ 値、 $V_b$ はピークトップ分子量の1/2の分子量の重合体の $V$ 値、 $V_c$ はピークトップ分子量の重合体の $V$ 値である。)

5) 平均ビニル結合含量が20wt%未満、或いは50wt%以上であり、GPC/FTIR測定で得られる分子量と末端メチル炭素原子の個数の関係が、次の一般式(②)の関係を満たす1次変性水添重合体。

$$V_a - V_b \geq 0.03 V_c \quad (②)$$

( $V_a$ 、 $V_b$ 、 $V_c$ の定義は上記式①と同じである。)

6) 平均ビニル結合含量が20wt%以上50wt%未満、共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率が70%を超え、85%未満であり、しかもGPC/FTIR測定で得られる分子量と末端メチル炭素原子の個数の関係が、上記一般式(②)の関係を満たす1次変性水添重合体。

なお、GPC/FTIRは、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ)の検出器としてFTIR(フーリエ変換赤外分光光度計)を使用したもので、分子量で分別した



各フラクションのミクロ構造を測定することが可能となる。  
末端メチル炭素原子の個数は、メチレン基に帰属される吸光度  $I(-CH_2-)$  < 吸収波数:  $2925\text{ cm}^{-1}$  > とメチル基に帰属される吸光度  $I(-CH_3)$  < 吸収波数:  $2960\text{ cm}^{-1}$  > の比、 $I(-CH_3) / I(-CH_2-)$  から求めることができる。この方法は、例えば、NICOLET FT-IR CUSTOMER NEWSLETTER の Vol.2, No2, 1994 等に記載された方法である。

上記の好ましい1次変性水添重合体を製造する好適な方法は、重合開始剤である有機アルカリ金属化合物とビニル量調整剤の存在下で共役ジエン系単量体または共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体を連続重合し、得られた重合体のリビング末端に1次変性剤を反応させた後に、水添反応を実施する方法が挙げられる。この方法では、共役ジエン系単量体または共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体を連続重合する工程においては、有機アルカリ金属化合物に対するビニル量調整剤の割合を変化させることができる。ここで、有機アルカリ金属化合物に対するビニル量調整剤の割合とは、特定の重合工程内に存在するビニル量調整剤の総量と重合反応系に連続的に供給される有機アルカリ金属化合物の量との割合のことである。具体的には、直列に連結された少なくとも2基以上の重合反応器を使用し、第1番目の重合反応器に有機アルカリ金属化合物、共役ジエン系単量体または共役ジエ

## 61.

ン系単量体とビニル芳香族単量体、必要によりビニル量調整剤をそれぞれ連続的に供給して重合し、得られた重合体溶液と共役ジエン系単量体または共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体を第2番目以降の反応器に連続的に供給すると共に、第2番目以降の反応器のうち少なくとも一基の重合反応器にビニル量調整剤を連続的に供給して重合を進め、その後、重合体のリビング末端に官能基を含有する1次変性剤を付加させて得られた重合体溶液を水素添加反応する方法である。

例えば、直列に連結された2基の重合反応器を使用し、有機アルカリ金属化合物、共役ジエン系単量体または共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体、必要によりビニル量調整剤を第1重合反応器にそれぞれ供給して重合し、得られた重合体溶液、共役ジエン系単量体または共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体、ビニル量調整剤を連続的に第2重合反応器に供給して重合を進める。そして、重合体のリビング末端に官能基を含有する1次変性剤を付加させた後、水素添加反応を行うことにより、水添重合体が得られる。なお、ここで第1重合反応器及び第2重合反応器に供給するビニル量調整剤量は、GPC／FTIR測定で得られる分子量と末端メチル炭素原子の個数の関係が、本発明で規定する関係を満たすように調整する必要がある。

本発明の他の1つの態様によれば、ベース重合体 ( $\beta$ ) と該ベース重合体 ( $\beta$ ) に結合した、官能基含有変性剤基 ( $\delta$ ) からなる2次変性重合体が提供される。具体的には、本発明の2次変性重合体は、ベース重合体 ( $\beta$ ) と該ベース重合体に結合した、官能基含有1次変性剤基 ( $\gamma$ ) からなる1次変性重合体に2次変性剤を反応させて、官能基含有変性剤基 ( $\delta$ ) を形成することにより得られ、該2次変性剤は、該1次変性重合体の該1次変性剤基 ( $\gamma$ ) の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体と官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、該2次変性剤の量は、該1次変性重合体の該1次変性剤基 ( $\gamma$ ) の該官能基1当量あたり0.3～10モルであり、

該1次変性重合体のベース重合体 ( $\beta$ ) は、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、下記の重合体 ( $\beta-1$ )～重合体 ( $\beta-3$ ) :

( $\beta-1$ ) 共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体、

( $\beta-2$ ) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック

(H) を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体であって、該重合体ブロック (H) の含有量が、水添されていない状態の該共重合体の重量に対して50wt%未満である共重合体、及び

( $\beta-3$ ) ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族重

合体

よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

該1次変性重合体の官能基含有該1次変性剤基( $\gamma$ )が上記式(a)~(m)よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする、2次変性重合体である。

本発明の2次変性重合体において、ベース重合体( $\beta$ )は、上記( $\beta-1$ )~( $\beta-3$ )よりなる群から選ばれる少なくとも1種、即ち、共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体( $\beta-1$ )、ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族重合体( $\beta-3$ )、或いは共役ジエン系単量体単位とビニル芳香族単量体単位を含む共重合体( $\beta-2$ )である。上記の共重合体( $\beta-2$ )のビニル芳香族単量体単位の含有量は、通常、5~95wt%、好ましくは10~90wt%、更に好ましくは15~85wt%である。なお、ベース重合体( $\beta$ )においては、ビニル芳香族単量体単位の含有量が5wt%未満の重合体は、実質的に共役ジエン重合体とみなし、ビニル芳香族単量体単位の含有量が95wt%を超える重合体は、実質的にビニル芳香族素重合体とみなす。

2次変性重合体が水添物ではない場合、そのビニル芳香族単量体単位の含有量は、1次変性する前のベース重合体

( $\beta$ )又は2次変性する前の1次変性重合体(以下、屢々、「前駆体1次変性重合体」と称する)について測定すること

により求めることができる。また、2次変性重合体が水添物または部分水添物である場合には、ビニル芳香族単量体単位の含有量は、1次変性する前のベース重合体 ( $\beta$ ) 又は水添前の前駆体1次変性重合体を用いて測定すればよい。

本発明の2次変性重合体において、重合体 ( $\beta$ ) が共重合体 ( $\beta - 2$ ) である場合、共重合体 ( $\beta - 2$ ) は共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック (H) を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体である。該重合体ブロック

(H) の含有量は、水添されていない状態の該共重合体の重量に対して50wt%未満であり、好ましくは40wt%以下、更に好ましくは20wt%以下の重合体である。重合体ブロック (H) の含有量が50wt%未満の場合、柔軟性の良好な組成物を調製することができる。

本発明の2次変性重合体に用いる1次変性重合体のベース重合体 ( $\beta$ ) は、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されている。ベース重合体 ( $\beta$ ) が水添されている場合には、共役ジエン系単量体単位の不飽和二重結合の水添率は、目的に合わせて任意に選択すればよく、水添率に特に限定はない。共役ジエン系単量体単位の不飽和二重結合の水添率は70%を超えることが好ましく、更に好ましくは75%以上、更に好ましくは85%以上、更に好ましくは90%以上である。ベース重合体 ( $\beta$ ) が部分的に水添されている場

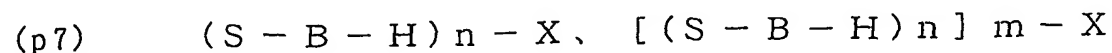
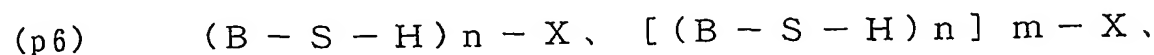
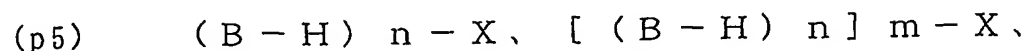
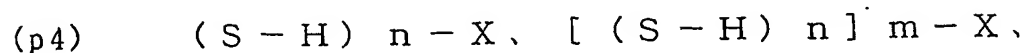
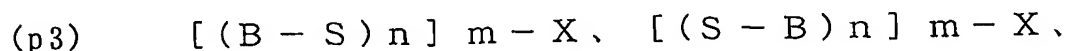
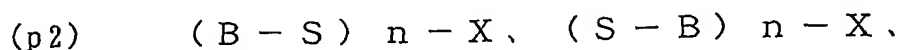
合、水添率は10～70%がこのましく、より好ましくは15～65%、特に好ましくは20～60%である。また、加硫特性の良好な加硫組成物を得るためには、水添率が98%以下、好ましくは95%以下、更に好ましくは90%以下であることが推奨される。

更に、本発明では、ベース重合体(β)が水添重合体である場合は、水添前の共役ジエン系単量体にもとづくビニル結合の水添率が85%以上、より好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上であることが、熱安定性に優れた組成物を得る上で推奨される。ここで、ビニル結合の水素添加率とは、水添前の重合体の共役ジエン単量体単位のビニル結合に対する、水添されているビニル結合の割合をいう。なお、水添重合体のビニル芳香族単量体単位の芳香族二重結合の水添率についても特に制限はなく、好ましくは50%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下である。水添率は、核磁気共鳴装置(NMR)を用いて測定することができる。

本発明の2次変性重合体の重量平均分子量に特に限定はないが、それを用いた組成物の機械的強度等の点から、2万以上であることが好ましく、加工性の点から200万以下であることが好ましい。重量平均分子量は、より好ましくは5万～150万、更に好ましくは10～100万である。また、分子量分布は1.05～6.0、好ましくは1.1～6.0、

更に好ましくは 1.55 ~ 5.0、特に好ましくは 1.6 ~ 4.0 である。

本発明の 2 次変性重合体の前駆体である 1 次変性重合体（前駆体 1 次変性重合体）のベース重合体（ $\beta$ ）の構造は特に限定はなく、いかなる構造のものでも使用することができる。共役ジエン系単量体単位を含む共役ジエン系重合体、または共役ジエン系単量体単位とビニル芳香族単量体単位を含む共重合体であるベース重合体としては下記（p1）～（p7）の一般式で表される重合体が挙げられる。また、本発明の 1 次変性水添重合体における水添重合体（1）であるベース重合体としては、上記の特性（i）～（iv）を全て満足する限り、下記（p1）～（p7）の一般式で表される重合体の水添されたものが例示できる。（なお、前駆体 1 次変性重合体のベース重合体（ $\beta$ ）は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されている。）



（上記式（p1）～（p7）において、B は共役ジエン単量体単位

の重合体ブロックであり、Sは共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位からなるランダム共重合体ブロックであり、Hはビニル芳香族単量体単位の重合体ブロックであり、nは1以上の整数、mは2以上、好ましくは2～10の整数であり、Xは官能基含有1次変性剤基を表す。）

上記一般式 (p1) ～ (p7) において、共役ジエン重合体、共役ジエンを含むランダム共重合体、共役ジエン重合体ブロック、共役ジエンを含むランダム共重合体ブロック中のビニル結合は均一に分布していてもよく、また、ビニル結合量の異なるブロックが複数個共存していてもよい。また、ランダム共重合体やランダム共重合体ブロックS中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、またはテーパー状に分布していてもよい。また該ランダム共重合体やランダム共重合体ブロックSには、ビニル芳香族単量体単位が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。

本発明においては、ビニル芳香族単量体単位の含有量は、紫外分光光度計、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置 (NMR) 等を用いて測定することができる。また、ビニル芳香族単量体の重合体ブロックの量は、前述した KOLTHOFF の方法等で測定することができる。水添前の重合体中の共役ジエンに基づくビニル結合含量も、赤外分光光度計 (例えば、ハンプトン法) や核磁気共鳴装置 (NMR) 等を用いて測定する



ことができる。1次変性水添重合体の水添率は、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて測定することができる。

本発明の1次変性水添重合体と2次変性重合体の前駆体となる1次変性重合体の製造方法は実質的に同じであり、以下に具体的に説明する。

初めに、1次変性水添重合体のベース重合体である水添重合体（1）又は前駆体1次変性重合体のベース重合体（β）を製造する。本発明で用いる共役ジエン系単量体は、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであり、特に1,3-ブタジエンやイソプレンが一般的である。これらは一種のみならず二種以上を組み合わせ使用してもよい。また、ビニル芳香族単量体としては、例えばスチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、N,N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン等が挙げられ、これらは一種のみならず二種以上を組み合わせ使用してもよい。

本発明においては、水素添加前の重合体は、例えば、炭化

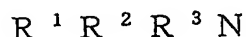
水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の重合開始剤を用いたアニオンリビング重合により製造する。炭化水素溶媒としては、例えば *n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンの脂肪族炭化水素類、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタンの脂環式炭化水素類、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの芳香族炭化水素等が好適に使用される。

また、重合開始剤としては、一般的に共役ジエン系単量体及びビニル芳香族単量体に対してアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等を使用する。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。

有機アルカリ金属化合物としては、炭素数 1 から 20 の脂肪族および芳香族炭化水素リチウム化合物であり、1 分子中に 1 個のリチウムを含む化合物、1 分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が含まれる。具体的には、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-ペンチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンと *sec*-ブチルリチウムの

反応生成物、さらにジビニルベンゼンと *sec*-ブチルリチウムと少量の 1, 3-ブタジエンの反応生成物等が挙げられる。更に、米国特許第 5, 708, 092 号明細書、英国特許第 2, 241, 239 号明細書、米国特許第 5, 527, 753 号明細書等が開示されている有機アルカリ金属化合物も使用することができる。これらは 1 種のみならず 2 種以上を混合して使用してもよい。

有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体を共重合する際に、重合体に組み込まれる共役ジエン系単量体に起因するビニル結合（1, 2 または 3, 4 結合）の含有量や共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体とのランダム共重合性を調整するために、調整剤として第 3 級アミン化合物またはエーテル化合物を添加することができる。第 3 級アミン化合物は、下記一般式：



（ただし  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は炭素数 1 から 20 の炭化水素基または第 3 級アミノ基を有する炭化水素基である）

で表される化合物である。例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N-エチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン、1, 2-ジピペリジ

ノエタン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルエチレントリアミン、N, N'-ジオクチル-p-フェニレンジアミン等が挙げられる。

また、エーテル化合物は、直鎖状エーテル化合物又は環状エーテル化合物であり、直鎖状エーテル化合物としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類が挙げられる。また、環状エーテル化合物としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、2, 5-ジメチルオキソラン、2, 2, 5, 5-テトラメチルオキソラン、2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン、フルフリルアルコールのアルキルエーテル等が挙げられる。

有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として、共役ジエン系単量体を重合するか、共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体を共重合するか、或いはビニル芳香族単量体を重合する方法としては、バッチ重合、連続重合又はそれらの組み合わせであってもよい。重合温度は、一般に0℃～180℃、好ましくは30℃～150℃である。重合に要する時間は条

件によって異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.1～10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するのに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

次に、上記の方法で得られたベース重合体を1次変性剤と付加反応に付すことにより、ベース重合体のリビング末端に官能基含有1次変性剤基を結合させる。こうして得られた1次変性重合体に水素を添加して、1次変性水添重合体を得ることもできる。本発明の1次変性水添重合体は、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する官能基含有該1次変性剤基(2)を有し、本発明の2次変性重合体の製造に用いる前駆体1次変性重合体は、上記式(a)～(m)よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する官能基含有該1次変性剤基(r)を有する。前駆体1次変性重合体として好ましい1次変性重合体は、本発明の1次変性水添重合体と同様に、上記式(I)～(V)で表される1次変性重合体である。

1次変性重合体を製造するための他の方法としては、ペー

ス重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応（メタレーション反応）させ、有機アルカリ金属が付加した重合体に官能基含有1次変性剤を付加反応させる方法があげられる。この方法においては、重合体の水添物を得た後にメタレーション反応を行い、その後に1次変性剤と反応させて1次変性水添重合体を得ることもできる。なお、1次変性剤の種類により、変性剤を反応させた段階で一般に水酸基やアミノ基等は有機金属塩となっていることもあるが、その場合には水やアルコール等の活性水素を有する化合物で処理することにより、水酸基やアミノ基等に変換することができる。

尚、本発明においては、1次変性重合体のリビング末端に1次変性剤を反応させた後に、一部変性されていない重合体が1次変性重合体に混在してもよい。しかしながら、本発明の組成物に用いる1次変性水添重合体及び前駆体1次変性重合体は、その変性されている重合体の含有量が、重合体全体の30wt%を超えることが推奨され、好ましくは40wt%以上、更に好ましくは50wt%であり、変性重合体の含有量の上限は100%である。変性されている重合体の含有量が高いことによって、補強性充填剤との相互作用効果がより発揮される。変性重合体の含有量は、例えば、変性重合体と非変性重合体とを分離することが可能なクロマトグラフィーによって測定することができる。具体的には、変性成分

を吸着するシリカ等の極性物質を充填剤としたGPCカラムを使用し、非吸着成分の内部標準を用いて定量する方法；変性前のポリマーと変性後ポリマーのGPCを測定し、その形状及び分子量の変化に基づいて変性部分の量を計算する方法等が挙げられる。

本発明の1次変性水添重合体や前駆体1次変性重合体を得るために用いる1次変性剤としては、日本国特公平4-39495号公報（米国特許第5115035号に対応）に記載された変性剤を使用することができる。特に好ましい1次変性剤としては、下記のものが挙げられる。

テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジン、 $\gamma$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン及び $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシド

キシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン及び $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン；

$\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジエチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペンオキシシラン、ビス（ $\gamma$ -グリシドキシプロピル）ジメトキシシラン、ビス（ $\gamma$ -グリシドキシプロピル）ジエトキシシラン、ビス（ $\gamma$ -グリシドキシプロピル）ジプロポキシシラン、ビス（ $\gamma$ -グリシドキシプロピル）ジブトキシシラン、ビス（ $\gamma$ -グリシドキシプロピル）ジフェノキシシラン、ビス（ $\gamma$ -グリシドキシプロピル）メチルメシシラン及びビス（ $\gamma$ -グリシドキシプロピル）メチルエトキシシラン；ビス（ $\gamma$ -グリシドキシプロピル）メチルプロポキシシラン、ビス（ $\gamma$ -グリシドキシプロピル）メチルブトキシシラン、ビス（ $\gamma$ -グリシドキシプロピル）メチルフェノキシシラン、トリス（ $\gamma$ -グリシドキシプロピル）メトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシメチルトリメトキ



シシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシエチルトリエトキシシシラン、  
ビス( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル)ジメトキシシシラン、ト  
リス( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル)メトキシシシラン、 $\beta$ -  
(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシ  
シシラン及び $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル  
トリエトキシシシラン；

$\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリ  
プロポキシシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシ  
ル)エチルトリブトキシシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシ  
シクロヘキシル)エチルトリフェノキシシシラン、 $\beta$ -(3,  
4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラ  
ン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチ  
ルジメトキシシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシ  
ル)エチルエチルジメトキシシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポ  
キシシクロヘキシル)エチルエチルジエトキシシシラン、 $\beta$   
-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエ  
トキシシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エ  
チルメチルジプロポキシシシラン及び $\beta$ -(3, 4-エポキシ  
シクロヘキシル)エチルメチルジブトキシシシラン；なら  
びに

$\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチ  
ルジフェノキシシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシ  
ル)エチルジメチルメトキシシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エ

ポキシシクロヘキシル) エチルージエチルエトキシシラン、  
 $\beta$  - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルージメチル  
エトキシシラン、 $\beta$  - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)  
エチルージメチルプロポキシシラン、 $\beta$  - (3, 4 - エポキ  
シシクロヘキシル) エチルージメチルブトキシシラン、 $\beta$  -  
(3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルフェ  
ノキシシラン、 $\beta$  - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エ  
チルージエチルメトキシシラン及び $\beta$  - (3, 4 - エポキシ  
シクロヘキシル) エチルージメチルジイソプロペンオキシシラ  
ン。

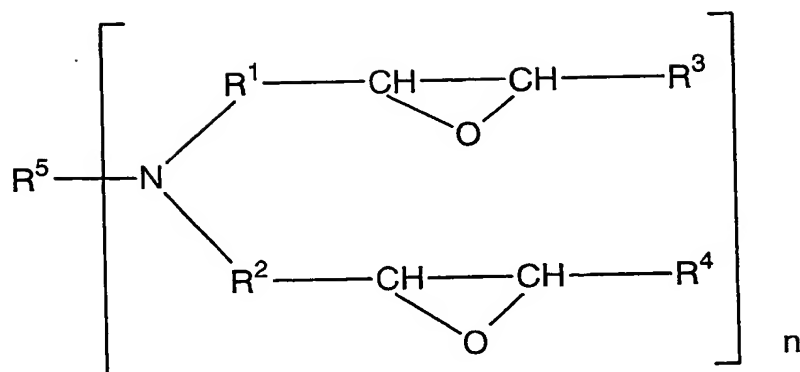
更に、以下の1次変性剤も使用することができる。4 - ジ  
メチルアミノベンゾフェノン、4 - ジエチルアミノベンゾフ  
ェノン、4 - ジーtert - ブチルアミノベンゾフェノン、4 - ジ  
フェニルアミノベンゾフェノン、4, 4' - ビス (ジメチル  
アミノ) ベンゾフェノン、4, 4' - ビス (ジエチルアミ  
ノ) ベンゾフェノン、4, 4' - ビス (ジtert - ブチルアミ  
ノ) ベンゾフェノン、4, 4' - ビス (ジフェニルアミノ)  
ベンゾフェノン、4, 4' - ビス (ジビニルアミノ) ベンゾ  
フェノン、4 - ジメチルアミノアセトフェノン、4 - ジエチ  
ルアミノアセトフェノン、1, 3 - ビス (ジフェニルアミ  
ノ) - 2 - プロパノン及び1, 7 - ビス - (メチルエチルア  
ミノ) - 4 - ヘプタノン等のN - 置換アミノケトン類；  
4 - ジエチルアミノベンズアルデヒド、4 - ジビニルアミノ

ベンズアルデヒド等のN-置換アミノアルデヒド、N-メチル- $\beta$ -プロピオラクタム、N-t-ブチル- $\beta$ -プロピオラクタム、N-フェニル- $\beta$ -プロピオラクタム、N-メトキシフェニル- $\beta$ -プロピオラクタム、N-ナフチル- $\beta$ -プロピオラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、N-t-ブチル-2-ピロリドン、N-フェニル-ピロリドン、N-メトキシフェニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N-ナフチル-2-ピロリドン、N-メチル-5-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 3'-ジメチル-2-ピロリドン、N-t-ブチル-3, 3'-ジメチル-2-ピロリドン、N-フェニル-3, 3'-ジメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-t-ブチル-2-ピペリドン、N-フェニル-ピペリドン、N-メトキシフェニル-2-ピペリドン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ベンジル-2-ピペリドン、N-ナフチル-2-ピペリドン、N-メチル-3, 3'-ジメチル-2-ピペリドン、N-フェニル-3, 3'-ジメチル-2-ピペリドン、N-メチル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-フェニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-メトキシフェニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-ビニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-ベンジル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-ナフチル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-メチル- $\omega$ -ラウリロラクタム、N-フェニル- $\omega$ -ラウリロラクタム、N-t-ブチル-ラウ

リロラクタム、N-ビニル- $\omega$ -ラウリロラクタム及びN-ペンジル- $\omega$ -ラウリロラクタム等のN-置換ラクタム類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジプロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-プロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-メチル-2-イミダゾリジノン及び1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジノン等のN-置換エチレン尿素類；エチレングリコールジグリシジルエーテル及びグリセリントリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル；4,4'-ジグリシジル-ビスフェノールA等の2個以上のフェノール基を有する芳香族化合物のポリグリシジルエーテル；1,4-ジグリシジルベンゼン、1,3,5-トリグリシジルベンゼン及びポリエポキシ化液状ポリブタジエン等のポリエポキシ化合物；並びにテトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルアミノメチルシクロヘキサン、ジグリシジルオルソトルイジン等のジグリシジルアミノ化合物。

好ましい1次変性剤としては、分子中に2個以上のエポキシ基および1個以上の窒素含有基を持つ多官能化合物が挙げられる。より好ましくは、次の一般式の多官能化合物が用い

られる。



(ただし、 $R^1$ および $R^2$ は、各々独立に、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～10のエーテル又は3級アミンを有する炭素数1～10炭化水素基を表し、

$R^3$ および $R^4$ は、各々独立に、水素、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のエーテル、または3級アミンを有する炭素数1～20の炭化水素基を表し、

$R^5$ は炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12のエーテル、或いは3級アミン、エポキシ基、カルボニル基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素数1～12の炭化水素基を表し、

$n$ は1～6の整数である。)

1次変性剤の使用量は、重合体のリビング末端1当量に対して、0.5当量を超え、10当量以下、好ましくは0.7当量を超え、5当量以下、更に好ましくは1当量を超え、4

当量以下で使用する事が推奨される。なお、重合体のリビング末端の量は、得られた重合体の数平均分子量から算出できる。

本発明の1次変性水添重合体は、上記の方法で得られた水添前の1次変性重合体を以下の方法で水添することにより得られる。また、本発明の2次変性重合体の前駆体となる1次変性重合体を少なくとも部分的に水添する場合にも、以下の方法で水添すればよい。

水添反応に用いる水添触媒に特に限定はなく、(1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒；(2) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒；及び(3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒などの、公知の触媒を用いることができる。具体的な水添触媒としては、日本国特公昭42-8704号公報、日本国特公昭43-6636号公報、日本国特公昭63-4841号公報（米国特許第4501857号に対応）、日本国特公平1-37970号公報（米国特許第4673714号に対応）、日本国特公平1-53851号公報及び日本国特公平2-9041号公報に記載された水添触媒が挙げられる。好ましい水添触媒は、チタノセン化合物、およびチ

タノセン化合物と還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。

チタノセン化合物としては、日本国特開平 8 - 1 0 9 2 1 9 号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の（置換）シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する、配位子を少なくとも 1 つ以上もつ化合物が挙げられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物及び有機亜鉛化合物等が挙げられる。

水添反応は、一般的に 0 ~ 2 0 0 °C、より好ましくは 3 0 ~ 1 5 0 °C の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は 0 . 1 ~ 1 5 M P a、好ましくは 0 . 2 ~ 1 0 M P a、更に好ましくは 0 . 3 ~ 7 M P a である。また、水添反応の時間は、通常 3 分 ~ 1 0 時間、好ましくは 1 0 分 ~ 5 時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

上記の方法で製造した、水添していない 1 次変性重合体の溶液や、水添した 1 次変性水添重合体の溶液は、必要に応じて触媒残渣を除去し、1 次変性重合体を溶液から分離することができる。溶媒を分離する方法としては、例えば変性後の

重合体溶液、或いは更に水添反応を行った後の重合体溶液にアセトンまたはアルコール等の重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、1次変性重合体の溶液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。

次に、1次変性重合体の1次変性剤基( $\gamma$ )の官能基と反応性を有する官能基を有する2次変性剤を、該1次変性重合体と反応させて、ベース重合体( $\beta$ )に官能基含有変性剤基( $\delta$ )が結合した2次変性重合体を得る。2次変性重合体の製造に用いる2次変性剤は、官能性単量体と官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種である。

本発明に用いる官能性単量体は、1次変性重合体の1次変性剤基( $\gamma$ )の官能基と反応性を有する官能基を有する変性剤であり、好ましくは、アミノ基、カルボキシ基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基、特に好ましくはカルボキシ基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する単量体である。

官能性単量体として用いることのできる単量体について例



示する。カルボキシル基を有する単量体としては、マレイン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、カルバリル酸、シクロヘキサンジカルボン酸及びシクロペンタンジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸及びピロメリット酸等の芳香族カルボン酸等が挙げられる。酸無水物基を有する単量体としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸、シス-4-シクロヘキサ-1,2-ジカルボン酸無水物、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物及び5-(2,5-ジオキシテトラヒドロキシフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。また、イソシアネート基を有する官能性単量体としては、トルイレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート及び多官能芳香族イソシアナートなどが挙げられる。アルコキシシランを有する官能性単量体としては、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)-テトラスルファン及びエトキシシロキサンオリゴマーが挙げられる。エポキシ基を有する官能性単量体としては、テトラグリジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、ジグリシジルアニリン、エチレングリコールジグリシジル、プロピレングリコールジ

グリシジル及びテレフタル酸ジグリシジルエステルアクリレートなどが挙げられる。

特に好ましい官能性単量体は、カルボキシル基を2個以上有するカルボン酸又はその酸無水物、或いは酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基及びアルコキシシラン基からなる群より選ばれる少なくとも2種以上を有する架橋剤である。このような架橋剤としては、無水マレイン酸、無水ピロメリット酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、トリレンジイソシアナート及びテトラグリジジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

本発明に用いる官能性オリゴマーは、1次変性重合体の1次変性剤基( $\gamma$ )の官能基(末端官能基を含む)と反応性を有する官能基を有する変性剤である限り特に限定はなく、好ましい官能性オリゴマーは、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる官能基を有するオリゴマーである。

官能性オリゴマーの数平均分子量は、一般的に300～30,000、好ましくは500～15,000、更に好ましくは1,000～20,000である。官能性オリゴマーは公知の方法で製造すればよく、例えばアニオン重合法、カチオン重合法、ラジカル重合法、縮重合法、重付加反応などで製造

することができる。

官能性オリゴマーの具体例としては、上記した官能基を少なくとも1個有する、以下のオリゴマーが挙げられる。ポリブタジエンオリゴマーまたはその水添物、ポリイソプレンオリゴマーまたはその水添物、ポリエチレンオリゴマー、ポリプロピレンオリゴマー、ポリエチレンオキサイドオリゴマー、ポリプロピレンオキサイドオリゴマー、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合オリゴマー、エチレン-酢酸ビニル共重合オリゴマーのケン化物、シリコーンオイル、及び上記官能基を少なくとも1個有する官能性ビニル単量体とそれと共重合し得る他のビニル単量体との共重合オリゴマーなどである。

ここで、上記官能基を少なくとも1個有する官能性ビニル単量体としては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 $\beta$ -メチルグリシジルアクリレート、 $\beta$ -メチルグリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、マレイン酸モノグリシジルエステル、イタコン酸モノグリシジルエステル及び3,4-エポキシブテンが挙げられる。また、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチルペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、スチレン-P-グリシジルエーテル、ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレ

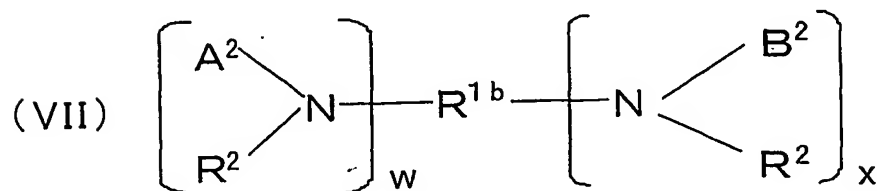
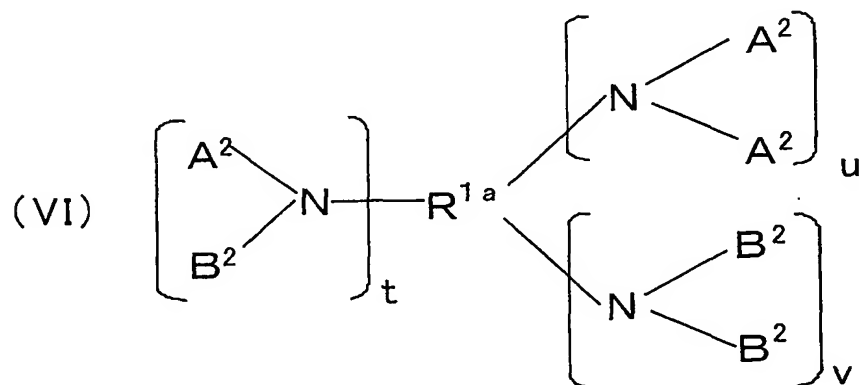
ート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、アリルアルコール、無水マレイン酸及び無水イタコン酸なども挙げられる。

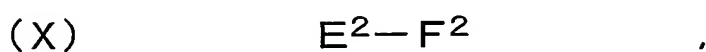
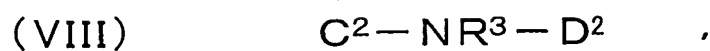
上記官能性ビニル単量体と共重合し得る他のビニル単量体としては、エチレン、炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、イソブチレン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、酢酸ビニル、塩化ビニル及びアクリロニトリルが挙げられる。更に、メタクリロニトリル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ターシャリーブチルアクリレート、オクチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートなども挙げられ、これらのビニル単量体の2種またはそれ以上の混合物も使用することができる。

さらに、本発明においては、分子量が上記範囲内であるポリアミドオリゴマー、ポリエステルオリゴマー及びポリウレタンオリゴマーなども使用することができる。

本発明の２次変性重合体を得るために使用する２次変性剤の量は、１次変性重合体の１次変性剤基（ $\gamma$ ）の官能基１当量あたり０．３～１０モルであり、好ましくは０．４～５モル、更に好ましくは０．５～４モルである。

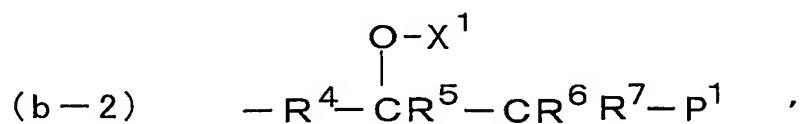
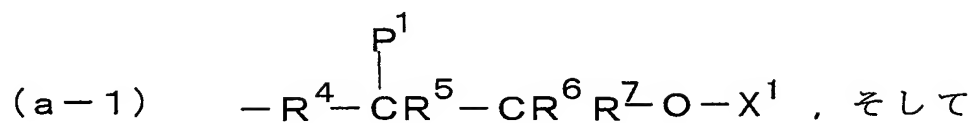
このようにして得られた本発明の２次変性重合体の構造に特に限定はないが、下記式（VI）～式（X）よりなる群から選ばれる式で表される２次変性重合体が好ましい。



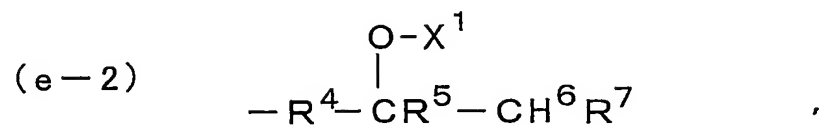
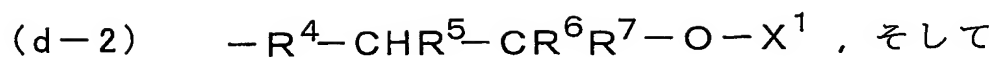


上記の式において、

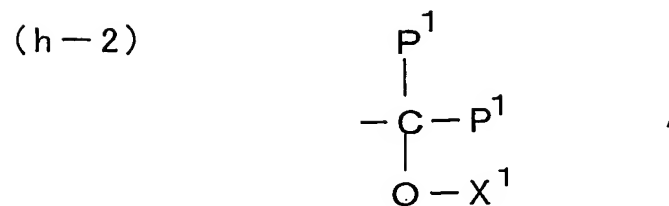
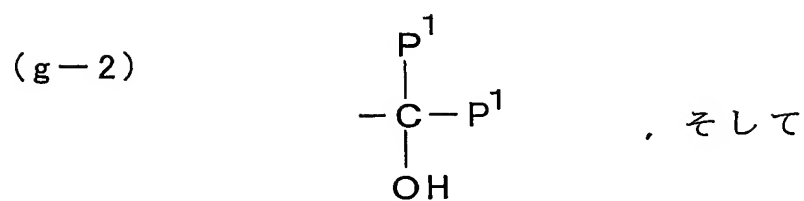
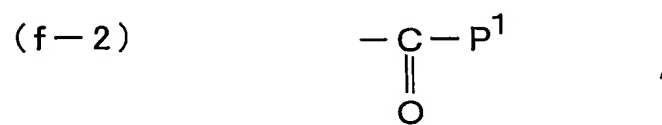
A<sup>2</sup>は、下記式 (a-2) と式 (b-2) のいずれかで表される結合単位を表し、



B<sup>2</sup>は、下記式 (c-2) ~ 式 (e-2) のいずれかで表される結合単位を表し、



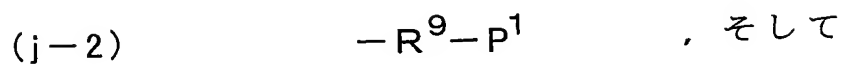
C<sup>2</sup> は、下記式 (f-2) ~ 式 (h-2) のいずれかで表される結合単位を表し、



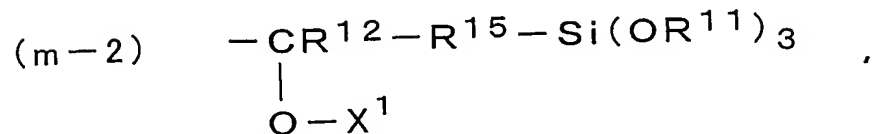
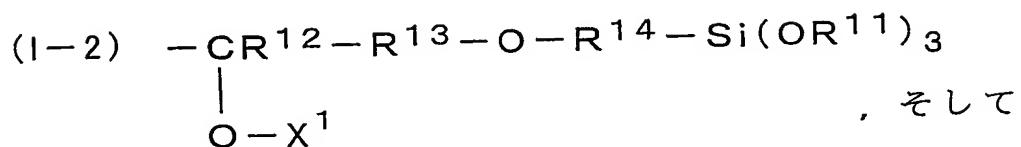
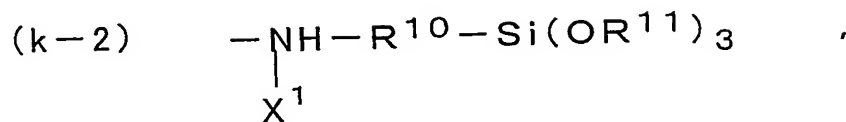
D<sup>2</sup> は、下記式 (i-2) で表される結合単位を表し、



E<sup>2</sup>は、下記式 (j-2) で表される結合単位を表し、

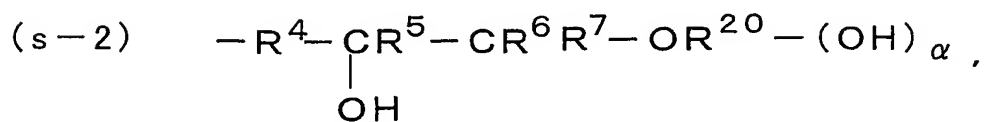
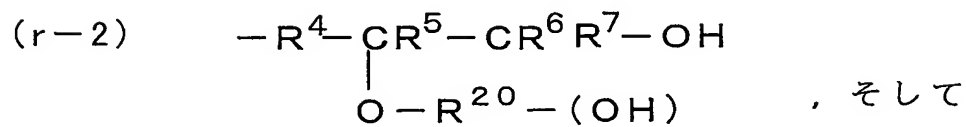
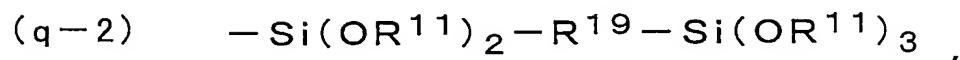
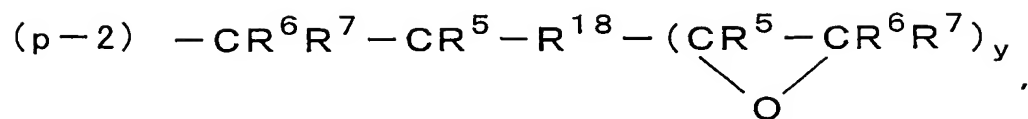
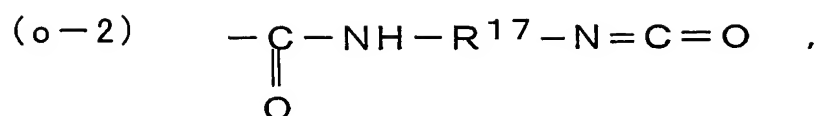
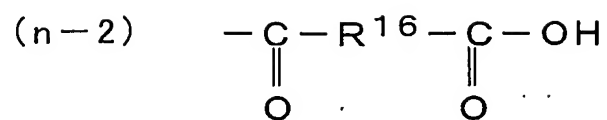


F<sup>2</sup>は、下記式 (k-2) ~ 式 (m-2) のいずれかで表される結合単位を表し、



但し、X<sup>1</sup>は、下記式 (n-2) ~ 式 (s-2) のいずれかで表される結合単位を表し、





上記式 (VI) ~ 式 (VIII) 及び式 (a-2) ~ 式 (s-2) において、

Nは窒素原子、Siは珪素原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Hは水素原子を表し、

$P^1$ はベース重合体を表し、

$R^{1a}$ は炭素数1～48の3価の脂肪族炭化水素基を表し、  
 $R^{1b}$ 、 $R^4$ 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に炭素数1～48のアルキレン基を表し、

$R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^{11}$ は各々独立に炭素数1～48のアルキル基、炭素数6～48のアリール基、炭素数1～48のアルキルと炭素数6～48のアリールからなるアルキルアリール基、炭素数1～48のアルキルと炭素数6～48のアリールからなるアラルキル基、または炭素数3～48のシクロアルキル基を表し、

但し、 $R^{1a}$ 、 $R^{1b}$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^8 \sim R^{10}$ 、 $R^{13} \sim R^{15}$ 及び $R^{17} \sim R^{20}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数1～24のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び $R^{12}$ は各々独立に水素原子、炭素数1～48のアルキル基、炭素数6～48のアリール基、炭素数1～48のアルキルと炭素数6～48のアリールからなるアルキルアリール基、炭素数1～48のアルキルと炭素数6～48のアリールからなるアラルキル基、または炭素数3～48のシクロアルキル基を表し、

但し、 $R^{1a}$ 、 $R^{1b}$ 、 $R^2 \sim R^4$  及び  $R^8 \sim R^{20}$  には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも1種の原子が結合していてもよく、

$t$ 、 $u$ 、 $v$ 、 $x$  は各々独立に0以上の整数であり、但し、 $t$  と  $u$  は同時に0ではなく、 $w$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $\alpha$  は各々独立に1以上の整数である。

更に本発明は、上記の2次変性剤を用いた2次変性重合体の製造方法を提供する。具体的には、下記の工程(1)と工程(2)を包含することを特徴とする方法である。

(1) 上記の重合体( $\beta - 1$ ) ~ 重合体( $\beta - 3$ )よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されているベース重合体( $\beta$ )と、

該ベース重合体( $\beta$ )に結合した、上記式(a) ~ (m)よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基( $\gamma$ )、  
からなる1次変性重合体を提供し、

該1次変性重合体は、リビング末端を有するベース重合体を有機リチウム化合物を重合触媒として用いるリビングアニオン重合で製造し、そして、官能基含有1次変性剤を該ベー

ス重合体のリビング末端に付加反応させて1次変性重合体を得、所望により、該1次変性重合体を部分的に又は完全に水添することによる方法によって得られ、

(2) 該1次変性重合体の該1次変性剤基( $\gamma$ )の該官能基と反応性を有する官能基を有する2次変性剤を、該1次変性重合体と反応させ、その際、該2次変性剤の量は、該1次変性重合体の該1次変性剤基( $\gamma$ )の該官能基1当量あたり0.3～1.0モルであり、

こうして2次変性重合体を得る。

本発明の2次変性重合体は、公知の方法を応用して製造することができる。例えば、下記に示す溶液反応、溶融混練方法、各成分を溶媒等に溶解又は分散混合して反応させる方法などが挙げられる。

(1) リビングアニオン重合により、リビング末端を有するベース重合体を製造し、官能基含有1次変性剤を該ベース重合体のリビング末端に付加反応させて1次変性重合体を得、所望により、該1次変性重合体を部分的に又は完全に水添する。次に、1次変性重合体に結合している官能基と反応性を有する官能基を有する2次変性剤(官能性単量体及び／又は官能性オリゴマー)を、該1次変性重合体と反応させる。1次変性重合体と2次変性剤を反応させる温度は、一般に $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $30 \sim 120^{\circ}\text{C}$ である。反応に要する時間は条件によって異なるが、一般に3時間以内であり、

好ましくは数秒～1時間である。

(2) リビングアニオン重合により、リビング末端を有するベース重合体を製造し、官能基含有1次変性剤を該ベース重合体のリビング末端に付加反応させて1次変性重合体を得、所望により、該1次変性重合体を部分的に又は完全に水添する。次に、水、メタノール、エタノール等のアルコール、塩酸、硫酸、リン酸、炭酸等の無機酸等の活性水素を有する化合物で1次変性重合体を処理した後に、1次変性重合体に結合している官能基と反応性を有する官能基を有する2次変性剤を、該1次変性重合体と反応させる。反応条件は、上記(1)と同じである。

(3) 1次変性重合体又はその水添物を溶媒等に溶解又は分散混合した後、該1次変性重合体又はその水添物に結合している官能基と反応性を有する官能基を有する2次変性剤を、該1次変性重合体と反応させる。溶媒としては、使用する全ての成分を溶解又は分散するものであれば特に制限はなく、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素などの炭化水素系溶媒の他、含ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒などが使用できる。反応条件は、上記(1)と同じである。

(4) 1次変性重合体又はその水添物と、該1次変性重合体に結合している官能基と反応性を有する官能基を有する2次変性剤とを熔融混練し、該1次変性重合体と反応させる。

熔融混練の方法として、例えば、パンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いることができる。混練温度は一般に、50～250℃、好ましくは80～230℃の範囲であり、混練時間は一般に3時間以内、好ましくは数秒～1時間である。

上記の(1)～(3)の方法で得られた2次変性重合体の溶液は、必要に応じて触媒残渣を除去し、重合体を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば重合後又は水添後の溶液にアセトンまたはアルコール等の重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、重合体の溶液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。

本発明の1次変性水添重合体及び2次変性重合体には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。安定剤に特に限定はなく、従来からこの分野で使用されてきた安定剤である2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールやn-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のフ

エノール系化合物、トリスー（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）フォスファイト等の有機フォスファイト系化合物、４，６－ビス〔（オクチルチオ）メチル〕－０－クレゾール等の含イオウフェノール系化合物等の、種々の酸化防止剤を一種又は二種以上組み合わせて使用することができる。

また、本発明の１次変性水添重合体及び２次変性重合体は、そのまま或いは各種添加剤を配合した組成物として、従来の方法で有用な成形品に加工することができる。例えば、押出成形、射出成形、二色射出成形、サンドイッチ成形、中空成形、圧縮成形、真空成形、回転成形、パウダースラッシュ成形、発泡成形、積層成形、カレンダー成形及びブロー成形等によって加工することができる。また、必要に応じて、発泡、粉末、延伸、接着、印刷、塗装、メッキ等の加工をしてもよい。かかる成形方法により、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成型品、真空成形品、押出成形品、発泡成形品、不織布や繊維状の成形品、合成皮革等多種多様の成形品として活用できる。これらの成形品は、食品包装材料、医療用器具材料、家電製品及びその部品、電子デバイス及びその部品、自動車部品、工業部品、家庭用品、玩具等の素材、履物用素材、粘・接着剤用素材、アスファルト改質剤などに利用できる。

例えば、自動車部品の具体例としては、サイドモール、グロメット、ノブ、ウェザーストリップ、窓枠とそのシーリン

グ材、アームレスト、ドアグリップ、ハンドルブリップ、コンソールボックス、ベッドレスト、インストルメントパネル、バンパー、スポイラー及びエアバック装置の収納カバー等が挙げられる。医療用具の具体例としては、血液バッグ、血小板保存バッグ、輸液（薬液）バッグ、人工透析用バッグ、医療用チューブ及びカテーテル等が挙げられる。その他、粘接着テープやシート、粘接着フィルム基材、表面保護フィルム基材及び該フィルム用粘接着剤、カーペット用粘接着剤、ストレッチ包装用フィルム、熱収縮性フィルム、被覆鋼管用被覆材、シーラントなどとして用いることができる。



更に本発明は、本発明の1次変性水添重合体（A-1）、本発明の2次変性重合体（A-2）及び該2次変性重合体の前駆体である1次変性重合体（A-3）からなる群より選ばれる成分（A）を含有する組成物を提供する。具体的には、次の組成物{1}～{7}を提供する。

{1} 成分（A）と補強性充填剤（B）を包含する充填剤含有変性重合体組成物。

{2} 該充填剤含有変性重合体組成物を加橋剤の存在下で架橋して得られる、架橋された充填剤含有変性重合体組成物。

{3} 成分（A）と、成分（A）以外の熱可塑性樹脂及び成分（A）以外のゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である成分（D）を包含する変性重合体組成物。

{4} 該変性重合体組成物を架橋剤の存在下に熔融混練して得られる架橋変性重合体組成物。

{5} 成分（A）と粘着付与剤（E）を包含する粘接着性組成物。

{6} 成分（A）とアスファルト（F）を包含するアスファルト組成物。

{7} 成分（A）と、芳香族ビニル単量体、又は芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体の混合物である成分（G）を包含する原料混合物をラジカル重合反応に付して得られる、スチレン系樹脂組成物。

なお、1次変性重合体(A-3)は、下記の重合体( $\beta-1$ )～重合体( $\beta-3$ ):

( $\beta-1$ ) 共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体、

( $\beta-2$ ) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック(H)を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合体であって、該重合体ブロック(H)の含有量が、水添されていない状態の該共重合体の重量に対して50wt%未満である共重合体、及び

( $\beta-3$ ) ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族重合体

よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されているベース重合体( $\beta$ )と、

該ベース重合体( $\beta$ )に結合した、上記式(a)～(m)よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基( $r$ )、  
からなる1次変性重合体である。

以下、本発明の組成物について詳細に説明する。

{1} 充填剤含有変性重合体組成物

本発明は、1次変性水添重合体（A-1）、2次変性重合体（A-2）及び該2次変性重合体の前駆体である1次変性重合体（A-3）からなる群より選ばれる成分（A）の100重量部、及び

補強性充填剤（B）の0.5～300重量部、を包含する充填剤含有変性重合体組成物を提供する。本発明の変性重合体を用いた充填剤含有変性重合体組成物は、反発弾性や低発熱性に極めて優れ、しかも加工性が改良された組成物である。

本発明の充填剤含有変性重合体組成物に用いる補強性充填材（B）は公知の補強性充填剤、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、種々の表面処理炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンが挙げられ、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンが好ましい。これらの補強性充填剤は、1種だけでなく2種以上を併用することができる。

シリカ系無機充填剤とは、化学式 $\text{SiO}_2$ 又は $\text{Si}_3\text{Al}$ を構成単位の主成分とする固体粒子であり、例えば、シリカ、クレイ、タルク、マイカ、珪藻土、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト及びガラス繊維等の無機繊維状物質などが挙げられる。また、表面を疎水化したシリカ系無機充填剤や、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤

の混合物も本発明では使用することができる。本発明において好ましいシリカ系無機充填剤は、シリカ及びガラス繊維である。シリカとしては乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、合成ケイ酸塩系ホワイトカーボン及びコロイダルシリカと呼ばれているもの等が使用できる。これらは粒径が $0.01 \sim 150 \mu\text{m}$ のものが好ましい。また本発明の組成物において、シリカが組成物中に分散し、シリカの添加効果を十分に発揮するためには、平均分散粒子径は $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。

補強性充填剤として用いる金属酸化物は、化学式 $M_xO_y$ （ $M$ は金属原子、 $x$ 、 $y$ は各々 $1 \sim 6$ の整数）を構成単位の主成分とする固体粒子であり、例えばアルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム及び酸化亜鉛等が挙げられる。また金属酸化物と金属酸化物以外の無機充填剤の混合物も使用することができる。本発明で補強性充填剤として用いる金属水酸化物は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水和珪酸アルミニウム、水和珪酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化錫の水和物、硼砂等の無機金属化合物の水和物や、水和系無機充填材であり、中でも水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましい。

補強性充填剤として用いるカーボンブラックとしては、F

T、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカールブラックが挙げられ、窒素吸着比表面積が50 mg/g以上、DBP（フタル酸ジブチル）吸油量が80 ml/100g以上のカールブラックが好ましい。

本発明の充填剤含有変性重合体組成物において、補強性充填剤（B）の配合量は、変性重合体である成分（A）100重量部に対し0.5～300量部、好ましくは5～200重量部、更に好ましくは20～100量部である。補強性充填材（B）の配合量が0.5重量部未満の場合は、補強性充填剤の添加効果が発現されず、一方、300重量部を超えると、補強性充填剤の分散性が劣り、加工性及び機械強度が劣るため好ましくない。

更に本発明の充填剤含有変性重合体組成物は、成分（A）の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性剤（C）の0.01～20重量部を更に包含することが好ましい。成分（A）が1次変性水添重合体（A-1）や1次変性重合体（A-3）の場合には、2次変性剤を加えることで、最終的な組成物に含まれる重合体は2次変性重合体となるので好ましい。また、成分（A）が2次変性重合体（A-2）である場合には、3次変性剤を加えることで、2次変性重合体（A-2）を更に変性することができる。組成物に加える2次変性剤及び3次変性剤としては、上記し

た官能性単量体や官能性オリゴマーを使用すればよい。

本発明の充填剤含有変性重合体組成物は、更にシランカップリング剤を包含してもよい。本発明で使用するシランカップリング剤は、変性重合体（A）と補強性充填材（B）の相互作用を緊密にするためのものであり、変性重合体（A）と補強性充填材（B）のそれぞれに対する親和性あるいは結合性の基を有しているものである。具体的には、ビスー〔3－（トリエトキシシリル）－プロピル〕－テトラスルフィド、ビスー〔3－（トリエトキシシリル）－プロピル〕－ジスルフィド、ビスー〔2－（トリエトキシシリル）－エチル〕－テトラスルフィド、3－メルカプトプロピル－トリメトキシシラン、3－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3－トリエトキシシリルプロピル－N，N－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3－トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2－（3，4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p－スチリルトリエトキシシラン、3－メタクリロキシプロピル、メチルジメトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3－アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N－2（アミノエチル）3－アミノプロピ

ルメチルジメトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1, 3-ジメチルプロピリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン及び3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。好ましいシランカップリング剤は、シラノール基又はアルコキシシランを有すると同時にメルカプト基又は／及び硫黄が2個以上連結したポリスルフィド結合を有するものであり、その例としては、ビス-〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-テトラスルフィド、ビス-〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-ジスルフィド、ビス-〔2-（トリエトキシシリル）-エチル〕-テトラスルフィド、3-メルカプトプロピル-トリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド及び3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド等が挙げられる。シランカップリング剤の配合量は、補強性充填剤（B）に対して、通常0.1～30wt%、好ましくは0.5～20wt%、更に好ましくは1～15wt%である。

本発明の充填剤含有変性重合体組成物には、加工性を改良

するために、ゴム用軟化剤を配合することができる。ゴム用軟化剤としては鉱物油又は液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。なかでも、一般にゴムの軟化、増容、加工性の向上に用いられるプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤が好ましい。これは、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30～45%のものがナフテン系、また芳香族炭素数が30%を超えるものが芳香族系と呼ばれる。本発明で用いるゴム用軟化剤は、ナフテン系及び／又はパラフィン系のものが好ましい。合成軟化剤としては、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン等が使用可能であるが、上記鉱物油系ゴム用軟化剤の方が良好な結果を与える。ゴム用軟化剤の配合量は、変性重合体である成分(A)100重量部に対して10～100重量部、好ましくは10～90重量部、更に好ましくは30～90重量部である。100重量部を超えるとブリードアウトを生じやすく、組成物表面にベタツキを生ずるおそれがあるため好ましくない。

また本発明の変性重合体組成物においては、成分(A)とは異なるゴム状重合体を変性重合体と組み合わせて使用することができる。ゴム状重合体としては、下記項目{3}で例示する、成分(D)としてのゴム状重合体を用いることがで



きる。ゴム状重合体を使用する場合、その量は、一般に変性重合体（A）100重量部に対して、5～400重量部、好ましくは5～200重量部、更に好ましくは10～100重量部である。

本発明の変性重合体である成分（A）と補強性充填材（B）からなる変性重合体組成物には、本発明の目的を損なわない範囲内で必要に応じて、軟化剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤等「ゴム・プラスチック配合薬品」（ラバーダイジェスト社編）などに記載された添加物を配合することが出来る。製品の硬さや流動性の調節の為に、必要に応じて配合することが出来る軟化剤としては、具体的には流動パラフィン、ヒマシ油、アマニ油等種々のものが使われる。これらの軟化剤は混練時に添加しても、成分（A）の変性重合体の製造時に予め該重合体の中に含ませておいても良い。

変性重合体（A）と補強性充填材（B）、及び所望により他の成分とを混合する方法に特に限定はなく、公知の方法で行えばよい。例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー、単軸スクリュー押出機、2軸スクリュー押出機、多軸スクリュー押出機等の一般的な混和機を用いた熔融混練方法、各成分を溶解混合後、溶剤を加熱除去する方法等を用いることができる。本発明においては、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーや押出機を用いた熔融混練法が、生産性

と良混練性の点から好ましい。また、全ての成分を一度に混練する方法、複数の回数に分けて混合する方法のどちらも実施可能である。

## { 2 } 架橋された充填剤含有変性重合体組成物

本発明は、上記項目 { 1 } の充填剤含有変性重合体組成物を加橋剤の存在下で架橋して得られる、架橋された充填剤含有変性重合体組成物を提供する。

本発明で用いる加硫剤としては、有機過酸化物及びアゾ化合物などのラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が使用され、硫黄化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物などが挙げられる。加硫剤の使用量は、通常は、変性重合体である成分 (A) 100重量部に対し0.01～20重量部、好ましくは0.1～15重量部である。

有機過酸化物としては、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレー

ト、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド及びtert-ブチルクミルペルオキシド等が挙げられる。これらの中では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシ)ヘキシ-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート及びジ-tert-ブチルパーオキサイド等が好ましい。

また加硫に際して、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系などの加硫促進剤を必要に応じた量で使用してもよい。また、加硫助剤として、亜鉛華やステアリン酸などを必要に応じた量で使用してもよい。

上記有機過酸化物を使用して架橋するに際しては、硫黄、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオ

キシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン及びトリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミド等のペルオキシ架橋用助剤；ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート及びアリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー；ビニルブチラート及びビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマーなどを併用することができる。これらの加硫促進剤の使用量は、通常は、変性重合体である成分（A）100重量部に対し0.01～20重量部、好ましくは0.1～15重量部である。

加硫方法に特に限定はなく、通常実施される加硫方法で行えばよい。例えば、120～200℃の温度で、好適には140～180℃の温度で加硫する。

本発明の充填剤含有変性重合体組成物を加硫した組成物は、自動車の内装・外装品、防振ゴム、ベルト、はきもの、発泡体、各種工業部品、タイヤ用途等にその特徴を生かして適用することができる。

### { 3 } 変性重合体組成物

本発明は、本発明の1次変性水添重合体（A-1）、本発

## 1 1 2

明の 2 次変性重合体 (A-2) 及び該 2 次変性重合体の前駆体である 1 次変性重合体 (A-3) からなる群より選ばれる成分 (A) を、成分 (A) と成分 (D) の合計 100 重量部に対して 1~99 重量部と、

成分 (A) 以外の熱可塑性樹脂及び成分 (A) 以外のゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合体である成分 (D) を、成分 (A) と成分 (D) の合計 100 重量部に対して 99~1 重量部

を包含することを特徴とする変性重合体組成物を提供する。  
本発明の変性重合体を用いた変性重合体組成物は、熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の成分 (G) と高い相容性を示し、該組成物は優れた機械強度を発揮する。

本発明の変性重合体組成物に使用する成分 (D) は、成分 (A) 以外の熱可塑性樹脂及び成分 (A) 以外のゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の成分である。熱可塑性樹脂としては、成分 (A) の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有する、官能基含有熱可塑性樹脂が好ましい。具体的には、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂および主鎖にイミド結合を持つ重合体などが挙げられ、例えば、ポリイミド、ポリアミノビスマレイミド (ポリビスマレイミド)、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、ポリアミドイミド、ポリエ

ーテルイミド等のポリイミド系樹脂、ホルムアルデヒド又はトリオキサンの重合体、ホルムアルデヒド又はトリオキサンと他のアルデヒド、環状エーテル、エポキシド、イソシアネート、ビニル化合物等との共重合体等のポリオキシメチレン系樹脂、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホン等のポリスルホン系樹脂、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリ4,4'-ジフェニレンスルフィド等のポリフェニレンスルフィド系樹脂、ビスフェノールAとフタル酸成分からなる重縮合系ポリマーであるポリアリレート系樹脂、ポリケトン系樹脂、ビニル芳香族単量体と他のビニルモノマー、例えば酢酸ビニル、アクリル酸及びアクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等との共重合体樹脂、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合体樹脂(ABS)、メタクリル酸エステル-ブタジエーン-スチレン共重合体樹脂(MBS)；エチレンを50wt%以上含有するエチレンと、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物；エチレン-アクリル酸アイオノマー等のポリエチレン系樹脂；プロピレンを50wt%以上含有するプロピレンと、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えばプロピレン-アクリル酸エチル共重合体等のポリプロピレン系樹脂；酢酸ビニルの含

## 114

有量が50wt%以上である酢酸ビニルと、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であるポリ酢酸ビニル系樹脂及びその加水分解物；アクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体；メタクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体；これらのアクリル酸系モノマーの含有量が50wt%以上であるアクリル酸系モノマーと、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であるポリアクリレート系樹脂；アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルの重合体；これらのアクリロニトリル系モノマーの含有量が50wt%以上であるアクリロニトリル系モノマーと、これと共重合可能なモノマーとの共重合体であるニトリル樹脂；及びパラオキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジヒドロキシジフェニルあるいはこれらの誘導体を用い、重縮合により製造される重合体又は共重合体等のポリオキシベンゾイル系重合体等が挙げられる。

本発明の変性重合体組成物の成分（D）として特に好ましい官能基含有熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂及びポリウレタン系樹脂が挙げられる。なお上記熱可塑性樹脂は、1種だけでなく2種以上併用することができる。かかる官能基含有熱可塑性樹脂は、成分（A）である変性重合体の官能基と反応することによって組成物の相容性が改善される。

本発明において成分（D）として用いるポリエステル系樹

脂は、分子内にエステル結合を含有するものであり、代表的なポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸とグリコールが重縮合した構造のもので、ジカルボン酸、その低級エステル、その酸ハライドまたは無水物とグリコールを重縮合することにより得られる。このポリエステル系樹脂の原料となる芳香族ジカルボン酸又は脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 16-ヘキサデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、p, p'-ジカルボキシジフェニル、p-カルボキシフェノキシ酢酸及び2, 6-ナフタリンジカルボン酸等が挙げられ、これらは単独又は任意の組み合わせで用いることができる。これらの中ではテレフタル酸及びイソフタル酸が好ましい。

また、ポリエステル系樹脂のもう一方の原料であるグリコール（又はジオール）は、脂肪族又は芳香族のものがあり、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール及びp-キシレングリコール等が挙げられ、これらは単独又は任意の組み合わせで用いることができる。これらの中ではエチレングリコール及び1, 4-ブタンジオールが好ましい。



また他の有用なポリエステル系樹脂として、環状のラクトン、例えばピバロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の開環重合により得られるポリラクトンも挙げられる。これらのポリエステル系樹脂は、その分子末端が水酸基又はカルボキシル基であり、さらに、この末端を1官能性のアルコール又は1官能性のカルボン酸と反応させて官能基を不活性化させたものもある。本発明においては、ポリエステル系重合体は、その分子末端の一部又は全部が成分(A)である変性重合体の官能基と反応するような官能基を有していることが好ましい。かかる官能基含有ポリエステル系樹脂は、その一部が成分(A)である変性重合体の官能基と反応することによって、組成物の相容性が改善される。なお上記ポリエステル系樹脂は、単独もしくは2種以上の組み合わせで用いることができる。

本発明の変性重合体組成物に用いるポリアミド系樹脂は、ジカルボン酸とジアミンの重縮合物、 $\alpha$ -アミノカルボン酸の重縮合物、及び環状ラクタムの開環重合物等である。具体的には、ナイロン-46、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-12等やこれらの共重合体、すなわちナイロン-6-ナイロン-66共重合体及びナイロン-6-ナイロン-12共重合体等が挙げられる。これらのポリアミド系樹脂の融点は150～270℃が好ましく、より優れた加工性を求める場合には26

0℃以下の融点を有するポリアミド系樹脂がより好ましい。  
なお上記ポリアミド系樹脂は、単独もしくは2種以上の組み合わせで用いることができる。

本発明の変性重合体組成物に用いるポリカーボネート樹脂は、具体的には、2価以上のフェノール化合物と、カーボネート前駆体とを反応させて得られるものである。2価フェノールとしては様々なものがあるが、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称ビスフェノールA〕、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン及び1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。好ましい2価フェノールとしては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、特にビスフェノールAが挙げられる。なお上記2価フェノールは、単独で使用しても2種以上を組み合わせで使用してもよい。またカーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カリボニルエステルまたはハロホルメート等が挙げられる。具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、2価フェノールのジハロホルメート及びそれらの混合物である。

ポリカーボネート系樹脂の粘度平均分子量は、得られる組成物の強度や耐熱性の点から1万以上、また加工性の点から6万以下が好ましく、より好ましくは12,000～45,000、更に好ましくは13,000～35,000である。なお本発明における粘度平均分子量(M)は、ポリカーボネート系樹脂0.7gを100mlの塩化メチレンに20℃で溶解して求めた比粘度から算出したものである。

本発明の変性重合体組成物に用いるポリウレタン系樹脂は、ジイソシアネートとジオールを重付加することにより得られ、例えばポリオール（ポリエステルまたはポリエーテル）からなるブロックをソフトセグメントとし、ジイソシアネートとグリコールからなるブロックをハードセグメントとするものがある。このポリウレタン系樹脂の原料となるポリエステルジオールとしては、ポリ（1,4-ブチレンアジペート）、ポリ（1,6-ヘキサンアジペート）及びポリカプロラクトン等が挙げられる。ポリエーテルジオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリオキシテトラメチレングリコール等が挙げられる。さらにグリコールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール及び1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。ジイソシアネートとしては、芳香族、脂環族、及び脂肪族のものがあり、例えばトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネー

ト及びイソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

本発明の変性重合体組成物に用いるポリウレタン系樹脂の重量平均分子量は、得られる組成物の機械特性の点から、好ましくは5,000～50万、より好ましくは1万～30万である。

上述した官能基含有熱可塑性樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、共役ジエン化合物とビニル芳香族単量体とのブロック共重合樹脂、前記のビニル芳香族単量体の重合体、前記のビニル芳香族単量体と他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等との共重合樹脂；ゴム変性スチレン系樹脂（HIP S）；ポリエチレン；エチレンを50wt%以上含有する、エチレン及びこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブチレン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体；塩素化ポリエチレン等のポリエチレン系樹脂；ポリプロピレン；プロピレンを50wt%以上含有する、プロピレン及びこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレンーエチレン共重合体、塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂；ポリブテンー1；ブテンー1を50wt%以上含有する、ブテンー1及びこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であるポリブテン系樹脂；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；塩化ビニル及び／又は塩化

ビニリデンを50wt%以上含有する、塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデン及びこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であるポリ塩化ビニル系樹脂；鎖状炭化水素高分子化合物の水素の一部又は全部をフッ素で置換した構造を有する重合体、具体的にはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライドなどのフッ素系樹脂；ならびに1, 2ーポリブタジエン、トランスポリブタジエンなどのポリブタジエン系樹脂などである。これらの熱可塑性樹脂の数平均分子量は、好ましくは1,000以上、より好ましくは5,000～500万、更に好ましくは1万～100万である。またこれらの熱可塑性樹脂は2種以上を併用しても良い。

本発明の変性重合体組成物の成分(D)としてのゴム状重合体は、共役ジエン系重合体またはその水添物、共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体のランダム共重合体またはその水添物、共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体のブロック共重合体またはその水添物、非ジエン系重合体、天然ゴムがあげられる。具体的には、ブタジエンゴム又はその水素添加物、イソプレンゴム又はその水素添加物、スチレンーブ

タジエンゴム又はその水素添加物、スチレンーブタジエンブロック共重合体又はその水素添加物、スチレンーイソプレンブロック共重合体又はその水素添加物等のスチレン系エラストマー、及びアクリロニトリルーブタジエンゴム又はその水素添加物等である。非ジエン系重合体としては、エチレンープロピレンゴム、エチレンープロピレンージエンゴム、エチレンーブテンージエンゴム、エチレンーブテンゴム、エチエンーヘキセンゴム、エチレンーオクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリルーアクリル酸エステルー共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム及び多硫化ゴムなどが挙げられる。これらのゴム状重合体は、官能基を付与した変性ゴム（官能基含有ゴム状重合体）であっても良い。これらは単独または複数を組み合わせて使用することができる。

官能基含有ゴム状重合体としては、上記のゴム状重合体に水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ

## 1 2 2

基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、シラノール基、アルコキシシラン、ハロゲン化ケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基及びフェニルスズ基等から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合しているゴム状重合体が挙げられる。

本発明の変性重合体組成物において、成分（A）と熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種である成分（D）の配合重量比率は、成分（A）／成分（D）が1／99～99／1、好ましくは2／98～90／10、より好ましくは5／95～60／40、さらに好ましくは10／90～40／60である。成分（A）及び（D）の割合は、各成分の効果を最大に発揮させるために任意に定めることができる。

更に本発明の変性重合体組成物は、変性重合体（A）の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性剤である成分（C）の、成分（A）と成分（D）の合計100重量部に対して0.01～20重量部以上を更に包含することが好ましい。成分（A）が1次変性水添重合体（A-1）や1次変性重合体（A-3）の場合には、2次変性剤を加えることで、最終的な組成物に含まれる重合体は2次変性重合体となるので好ましい。また、成分（A）が2次変性重合体（A-2）である場合には、3次変性剤を加え

## 1 2 3

ることで、2次変性重合体（A-2）を更に変性することができる。組成物に加える2次変性剤及び3次変性剤としては、上記した官能性単量体や官能性オリゴマーを使用すればよい。組成物の機械的強度や耐衝撃性の観点から、変性剤の量は0.01重量部以上であり、目的とする作用効果の観点から20重量部以下である。より好ましくは0.02～10重量部、更に好ましくは0.05～7重量部である。

本発明においては、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。添加剤としては例えば、前述の補強性充填材（B）、シランカップリング剤、ゴム用軟化剤の他、無機充填剤、顔料、滑剤、離型剤、軟化剤・可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、着色剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等、「ゴム・プラスチック配合薬品」（日本国、ラバーダイジェスト社編）などに記載されたものが挙げられる。

本発明の変性重合体組成物の製造方法に特に限定はなく、公知の方法が利用できる。例えば、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた熔融混練方



## 1 2 4

法、各成分を溶解又は分散混合後、溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。本発明においては押出機による熔融混練法が生産性、良混練性の点から好ましい。

{ 4 } 架橋変性重合体組成物。

本発明は、上記項目 { 3 } の変性重合体組成物を架橋剤の存在下に熔融混練して得られる架橋変性重合体組成物を提供する。

本発明の架橋変性重合体組成物は動的に加硫されている組成物であり、変性重合体組成物の成分 (D) である熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体は、変性重合体と共に加硫剤の存在下に動的に加硫させても良いし、予め変性重合体を動架橋させた後に成分 (D) を配合して用いても良い。

本発明で云う動的架橋とは、各種配合成分を熔融状態で加硫剤が反応する温度条件下で混練させることにより、分散と架橋を同時に起こさせる手法であり、A. Y. Coranらの文献 (Rub. Chem. and Technol., vol. 53, 141 (1980)) に詳細に記されている。動的架橋時の混練機は通常バンバリーミキサー、加圧式ニーダーのような密閉式混練機、一軸や二軸押出機等を用いて行われる。混練温度は通常 130 ~ 300℃、好ましくは 150 ~ 250℃である。混練時間は通常 1 ~ 30分である。

動的架橋の際の加硫剤としては、上記項目 { 2 } で例示し

た加硫剤を使用することができ、通常、有機過酸化物やフェノール樹脂架橋剤が用いられる。また、動的架橋の際には、上記項目 { 2 } で例示した加硫促進剤や架橋用助剤、多官能性ビニルモノマーなどを併用することもできる。

本発明において、加硫剤の使用量は、通常は、成分 (A) と成分 (D) の合計 1 0 0 重量部に対し 0 . 0 1 ~ 1 5 重量部、好ましくは 0 . 0 4 ~ 1 0 重量部である。

本発明の動的架橋組成物には、本発明の目的を損なわない範囲内で、必要に応じて、上記項目 { 3 } で述べた各種添加物を配合することが出来る。例えば、製品の硬さや流動性の調節の為に、必要に応じて軟化剤を配合することが出来る。具体的にはパラフィン系、ナフテン系、アロマ系プロセスオイル、流動パラフィン等の鉱物油系軟化剤、ヒマシ油、アマニ油等、種々のものを使うことができる。軟化剤の添加量は、成分 (A) 1 0 0 重量部に対し、通常 1 0 ~ 2 0 0 重量部、好ましくは 1 0 ~ 1 5 0 重量部、更に好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 重量部が好ましい。

また、本発明の動的架橋組成物には上記項目 { 1 } で例示した補強性充填剤 (B) を添加してもよい。その添加量は、成分 (A) 1 0 0 重量部に対し、通常 0 ~ 2 0 0 重量部、好ましくは 1 0 ~ 1 5 0 重量部、更に好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 重量部である。補強性充填剤 (B) を添加する場合には、上記項目 { 1 } で例示したシランカップリング剤を併用しても

よい。シランカップリング剤の配合量は、補強性充填剤

(B) に対して、0.1～30wt%、好ましくは0.5～20wt%、更に好ましくは1～15wt%である。

本発明において、変性重合体組成物を加硫剤の存在下に動的に加硫してなる動的架橋重合体組成物は、ゲル含量（ただし、無機充填材等の不溶物等の不溶成分はこれに含まない）が5～80wt%、好ましくは10～70wt%、更に好ましくは20～60wt%になるように加硫することが推奨される。ここで、ゲル含量とは、動的架橋重合体組成物（試料）1gを、沸騰キシレンを用いてソックスレー抽出器で10時間リフラックスし、残留物を80メッシュの金網でろ過し、メッシュ上に残留した不溶物乾燥重量（g）の試料1gに対する割合（wt%）で表したものである。

#### { 5 } 粘接着性組成物

本発明は、1次変性水添重合体（A-1）、本発明の2次変性重合体（A-2）及び該2次変性重合体の前駆体である1次変性重合体（A-3）からなる群より選ばれる成分

（A）の100重量部、及び

粘着付与剤（E）の20～400重量部

を包含する粘接着性組成物を提供する。本発明の変性重合体を用いた粘接着性組成物は、粘着力及び保持力等の粘着特性のバランスに優れている。

本発明の粘接着性組成物に使用される粘着付与剤（E）に特に限定はなく、ロジン系テルペン系樹脂、水添ロジン系テルペン系樹脂、水添テルペン系樹脂、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、テルペン－フェノール系樹脂、芳香族炭化水素樹脂及び脂肪族炭化水素樹脂などの公知の粘着付与性樹脂を用いることができる。これらの粘着付与剤は2種類以上混合することも可能である。粘着付与剤の具体例としては、「ゴム・プラスチック配合薬品」（日本国、ラバーダイジェスト社編）に記載されたものが使用できる。粘着付与剤の使用量は、成分（A）の変性重合体100重量部に対して20～400重量部であり、好ましくは50～350重量部の範囲である。その使用量が20重量部未満では、粘接着性組成物に粘着性を付与しにくく、また、400重量部を超えると粘接着性組成物の保持力の低下を起こすので、本発明で規定する範囲外の量の粘着付与剤を用いると、粘接着性特性を損ねる傾向が見られる。

更に本発明の粘接着性組成物は、変性水添重合体（A）の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性剤（C）の0.01～20重量部を更に包含することが好ましい。成分（A）が1次変性水添重合体（A-1）や1次変性重合体（A-3）の場合には、2次変性剤を加えることで、最終的な組成物に含まれる重合体は2次変性

重合体となるので好ましい。また、成分（A）が２次変性重合体（A－２）である場合には、３次変性剤を加えることで、２次変性重合体（A－２）を更に変性することができる。組成物に加える２次変性剤及び３次変性剤としては、上記した官能性単量体や官能性オリゴマーを使用すればよい。

また本発明の粘接着性組成物は、公知のナフテン系、パラフィン系のプロセスオイル及びこれらの混合オイルを、軟化剤として使用することが出来る。軟化剤を添加することにより、粘接着性組成物の粘度が低下して加工性が向上するとともに、粘着性が向上する。軟化剤の使用量は、変性重合体（A）に対して１０～２００重量部の範囲である。２００重量部を超えると粘接着性組成物の保持力を損ねる傾向を生じる。

更に、本発明の粘接着性組成物において、必要により、酸化防止剤、光安定剤などの安定剤を添加することも出来る。

更に上記の安定剤以外に、本発明の粘接着性組成物には必要により、ベンガラ、二酸化チタンなどの顔料；パラフィンワックス、マイクロクリスタンワックス、低分子量ポリエチレンワックス、などのワックス類；無定形ポリオレフィン、エチレン－エチルアクリレート共重合体などのポリオレフィン系、又は低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹脂；天然ゴム；ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン－ブタジエンゴム、エチレン－プロピレンゴム、クロロプレン

ゴム、アクリルゴム、イソプレンーイソブチレンゴム、ポリペンテナマーゴム、及びスチレンーブタジエン系ブロック共重合体、スチレンーイソプレン系ブロック共重合体及びこれらの水添ブロック共重合体などの合成ゴムを添加しても良い。

本発明の粘接着性組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、公知の混合機、ニーダーなどで、加熱下で均一混合する方法で調製される。

本発明の粘接着性組成物は、粘着力及び保持力等の粘接着特性において優れたバランス性能を有する。これらの特徴を生かして各種粘着テープ・ラベル類、感圧性薄板、感圧性シート、表面保護シート・フィルム、各種軽量プラスチック成型品固定用裏糊、カーペット固定用裏糊、タイル固定用裏糊、接着剤などに利用でき、特に粘着性テープ用、粘着性シート・フィルム用、粘着性ラベル用、表面保護シート・フィルム用、接着剤用として有用である。

{ 6 } アスファルト組成物。

本発明は、1次変性水添重合体（A-1）、本発明の2次変性重合体（A-2）及び該2次変性重合体の前駆体である1次変性重合体（A-3）からなる群より選ばれる成分

（A）の0.5～50重量部、及び

アスファルト（F）の100重量部

を包含するアスファルト組成物を提供する。本発明の変性重

## 130

合体を用いたアスファルト組成物は、伸度や柔軟性、接着性が良好である。

本発明のアスファルト組成物に使用するアスファルト（F）は、石油精製の際の副産物（石油アスファルト）または天然の産出物（天然アスファルト）として得られるもの、もしくはこれらと石油類を混合したものなどを上げることができ、その主成分は瀝青（ピチューメン）と呼ばれるものである。具体的にはストレートアスファルト、セミブローンアスファルト、ブローンアスファルト、タール、ピッチ、オイルを添加したカットバックアスファルト及びアスファルト乳剤などを使用することができる。これらは混合して使用しても良い。本発明において好ましいアスファルト（F）は、針入度が30～300、好ましくは40～200、更に好ましくは45～150のストレートアスファルトである。本発明のアスファルト組成物において、成分（A）の配合割合は、アスファルト100質量部に対して0.5～50質量部、好ましくは1～30質量部、更に好ましくは3～20質量部である。

本発明のアスファルト組成物において、変性重合体（A）の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤（C）を更に包含することが好ましい。変性剤の量は、アスファルト100重量部に対して、0.0

## 1 3 1

1 ～ 5 重量部、好ましくは 0.05 ～ 5 重量部、更に好ましくは 0.1 ～ 5 重量部であり、とりわけ好ましくは、0.2 ～ 3 重量部、好ましくは 0.5 ～ 2 重量部である。成分

(A) が 1 次変性水添重合体 (A-1) や 1 次変性重合体 (A-3) の場合には、2 次変性剤を加えることで、最終的な組成物に含まれる重合体は 2 次変性重合体となるので好ましい。また、成分 (A) が 2 次変性重合体 (A-2) である場合には、3 次変性剤を加えることで、2 次変性重合体 (A-2) を更に変性することができる。組成物に加える 2 次変性剤及び 3 次変性剤としては、上記した官能性単量体や官能性オリゴマーを使用すればよい。

また、成分 (A) とアスファルト (F) からなるアスファルト組成物の場合、アスファルト 100 重量部に対して、更に成分 (A) とは異なる熱可塑性樹脂及びゴム状重合体よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の成分 (D) を 0.1 ～ 5 重量部配合することができる。

成分 (A)、アスファルト (B) 及び変性剤 (C) を包含するアスファルト組成物は、必要により、硫黄を配合することができる。硫黄は、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶製性硫黄、不活性硫黄などであり、その他に塩化硫黄、二硫化硫黄、モルホリン・ジスルフィド、アルキルフェノール・ジスルフィド、高分子多硫化物などの硫黄含有化合物などを使用することもできる。また硫黄と併用



## 132

して、架橋促進剤を使用することもでき、スルフェンアミド系架橋促進剤、グアニジン系架橋促進剤、チウラム系架橋促進剤、アルデヒド・アミン系、アルデヒド・アンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系、ザンテート系などが必要に応じた量使用される。架橋促進剤の具体例としては、ジフェニル・グアニジン、n-ブチルアルデヒド-アニル縮合品、ヘキサメチレン・テトラミン、2-メルカプトベンゾチアゾール、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジル・スルフェンアミド、チオカルバニリド、テトラメチルチウラム・モノスルフィド、ジメチル・ジチオカルバミン酸ナトリウム、イソプロピル・キサントゲン酸亜鉛などが挙げられる。硫黄の使用量は、アスファルト100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部、更に好ましくは0.1～2重量部である。また架橋促進剤を使用する場合、その使用量は、アスファルト100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部、更に好ましくは0.1～2重量部であることが推奨される。

また本発明のアスファルト組成物には、シランカップリング剤を添加することができる。シランカップリング剤としては、上記項目〔1〕のシランカップリング剤が使用でき、その配合量は、アスファルト100重量部に対して、0.01～20重量部、好ましくは0.05～10重量部、更に好ま

しくは 0.1 ～ 5 重量部である。

更に、本発明のアスファルト組成物には、骨材把握性の点から必要に応じてアニオン系、カチオン系及びノニオン系の界面活性剤等を配合することができる。界面活性剤の具体例としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、モノアミン化合物、ジアミン化合物、ポリアミン化合物、ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイド共重合オリゴマーなどが挙げられる。その他、酸性有機リン酸化合物、酸性有機リン酸化合物と無機リン酸化合物との混合物、多価カルボン酸又はその無水物、脂肪族リン酸エステル、ステアリルフォスフェート等の高級アルコールのリン酸エステル、高級アルコールとリン酸化アルコールとの混合物、没食子酸又はその誘導体、トール油脂酸又はその誘導体、ポリアルキレンポリアミンと脂肪酸の縮合物、液状エポキシ、無水マレイン酸グラフト変性 P E、無水マレイン酸グラフト変性 P P、無水マレイン酸グラフト変性 S B S、無水マレイン酸グラフト変性 S E B S、無水マレイン酸グラフト変性 S E P S などを使用することができる。

本発明のアスファルト組成物には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、前述の補強性充填剤（B）やその他無機充填剤、有機充填剤、ゴム用軟化剤、粘着付与剤、酸

化防止剤等の安定剤、有機過酸化物やフェノール樹脂架橋剤等の加硫剤、ペルオキシ架橋用助剤、多官能性ビニルモノマー、その他前述の各種添加剤を添加することができる。必要により、前述の熱可塑性樹脂やゴム状重合体である成分（D）を添加しても良い。

本発明のアスファルト組成物は、軟化点、伸度、曲げ特性、骨材把握性が良好で、高温貯蔵安定性に優れているので、道路舗装、防水シート、遮音シート、ルーフィング等の用途に広く利用できる。

特に本発明のアスファルト組成物は、排水性舗装用として好適に利用できる。本発明のアスファルト組成物は高温貯蔵安定性、伸度、低温曲げ特性、骨材把握性に優れる点を生かして交通量の多い道路、高速道路、交差点やカーブ地点などの自動車の過重がかかりやすい道路などの排水性舗装道路におけるバインダーとして好適に利用できる。本発明のアスファルト組成物を利用した排水性舗装道路は、耐わだち掘れ性、透水性、交通騒音低減性、低温時にひび割れしにくいなどの低温特性に優れる。

一般にアスファルト舗装は、適当な粒度分布を有する粗骨材（碎石）、細骨材（砂、砕砂）石粉等の混合物にアスファルトバインダーを加熱状態で混合したアスファルト混合物を敷き均し、ローラー等で転圧して施工されるが、排水性舗装は降雨時の滞水防止のための排水性、連続した水膜の除去に

よる走行安全性の確保、エンジン音やタイヤと路面との接触にからむ騒音等の交通騒音低減などの機能を発揮させるために、通常のアスファルト混合物に比較して非常に多くの連続した空隙を有する配合となっている。本発明のアスファルト組成物は、空隙率が5～35%、好ましくは10～30%、更に好ましくは12～28%の排水性舗装を形成するのに好適である。

本発明のアスファルト組成物を調製する方法は特に限定されるものではなく、所望により前記の各種添加剤と共に、例えば熱溶融釜、ニーダー、パンバリーミキサー、押出機などにより加熱溶融混練することにより調製することができる。

#### { 7 } スチレン系樹脂組成物

本発明は、1次変性水添重合体(A-1)、本発明の2次変性重合体(A-2)及び該2次変性重合体の前駆体である1次変性重合体(A-3)からなる群より選ばれる成分(A)を、成分(A)と成分(G)の合計100重量部に対して2～30重量部と、

芳香族ビニル単量体、又は芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体の混合物である成分(G)を、成分(A)と成分(G)の合計100重量部に対して98～70重量部

を包含する原料混合物をラジカル重合反応に付して得られる

ことを特徴とする、スチレン系樹脂組成物を提供する。

更に本発明のスチレン系樹脂組成物に用いる原料混合物は、該変性重合体（A）の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性剤（C）を包含してもよい。成分（A）が1次変性水添重合体（A-1）や1次変性重合体（A-3）の場合には、2次変性剤を加えることで、最終的な組成物に含まれる重合体は2次変性重合体となるので好ましい。また、成分（A）が2次変性重合体（A-2）である場合には、3次変性剤を加えることで、2次変性重合体（A-2）を更に変性することができる。組成物に加える2次変性剤及び3次変性剤としては、上記した官能性単量体や官能性オリゴマーを使用すればよい。

本発明において、2次変性剤（C）の配合量は、変性重合体（A）100重量部当たり、組成物の機械的強度の観点から0.01重量部以上であり、目的とする作用効果の観点から20重量部以下である。好ましくは0.02～10重量部、更に好ましくは0.05～7重量部である。

本発明においては、変性重合体（A）、変性剤（C）や補強性充填剤（B）などの成分を、芳香族ビニル単量体、または芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体との混合物である成分（G）に溶解及び／又は分散して原料混合物とし、該原料混合物に剪断応力がかかるように攪拌しながら、塊状重

合法、塊状懸濁重合法、或いは溶液重合法によりグラフト重合し、スチレン系樹脂組成物を得る。得られた組成物は、芳香族ビニル系単量体の重合体、または芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体との共重合体よりなるマトリックス中に、変性重合体又はその水添物に芳香族ビニル系単量体、または芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体との混合物である単量体成分がグラフトしたグラフト重合体が粒子状に分散してなるスチレン系樹脂組成物である。なお本発明においては、該スチレン系樹脂組成物に芳香族ビニル系単量体、または芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体との混合物である単量体成分がグラフトしていない変性重合体（A）が含まれても良い。

本発明で用いる芳香族ビニル単量体としては、スチレン、ビニルナフタレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-p-メチルスチレンなどの $\alpha$ -アルキル置換スチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルビニルベンゼン、p-tert-ブチルスチレンなどの核アルキル置換スチレン；モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリブロモスチレン、テトラブロモスチレン等のハロゲン化スチレン；p-ヒドロキシスチレン、o-メトキシスチレン等が挙げられ、1種又は2種以上の混合物として用いてもよい。これらのうち、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン及びp-メチルスチレンが好まし

い。

芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体としては、不飽和ニトリル単量体、（メタ）アクリル酸エステル、その他共重合可能な単量体等が挙げられる。このような共重合可能な単量体の配合量は、混合物の重量に対して10～90%、好ましくは20～80%である。

不飽和ニトリル単量体の例としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等が挙げられ、1種又は2種以上の混合物として用いられる。特に、アクリロニトリルが好ましい。

（メタ）アクリル酸エステルの例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ドデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等が挙げられ、1種又は2種以上の混合物として用いられる。特に、メチルメタクリレートが好ましい。

その他共重合可能な単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、無水マレイン酸、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどが挙げられる。

また、本発明のスチレン系樹脂組成物を得るに際し、前記の芳香族ビニル単量体、及び芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体との混合物からなる群より選ばれる成分（G）に不活性溶媒を加えて重合を行っても良い。不活性溶媒としては、エチルベンゼン、トルエンなどのほか、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒を1種又は2種以上使用しても良い。これらの不活性溶媒の量は、単量体成分100重量部に対し、好ましくは100重量部以下、更に好ましくは50重量部以下である。

本発明において、芳香族ビニル単量体、または芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体との混合物である単量体成分、変性重合体又はその水添物および補強性充填剤からなる混合物をラジカル重合するに際し、有機過酸化物又はアゾ化合物の存在下で重合を行なうこともできる。アゾ化合物を使用することにより、グラフト重合反応が起こりやすくなり、優れた物性のスチレン系樹脂組成物が得られる。

有機過酸化物としては、1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール類；ジ-t-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類；ベンゾイルパーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイド、ラ



ウロイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類；*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、ジ-*t*-ブチルジパーオキシイソフタレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル類；シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類；*p*-メンタヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類などが用いられる。また、アゾ化合物としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカーボニトリル等が用いられる。これらは一種又は二種以上の組み合わせで用いられる。有機過酸化物又はアゾ化合物の使用量は、前記単量体成分中10～1000ppmの範囲が好ましい。

また、本発明において、公知の連鎖移動剤を用いてもよい。連鎖移動剤として、例えば*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、1-フェニルブテン-2-フルオレン、ジペンテン、クロロホルム等のメルカプタン類、テルペン類、ハロゲン化合物等を用いることができる。連鎖移動剤の使用量は、単量体成分に対して5～5000ppmである。

次に本発明においては、前述の補強性充填材（B）を配合してもよい。補強性充填剤（B）の配合量は、成分（A）100重量部当たり0.5～300量部、好ましくは1～200重量部、更に好ましくは5～100量部である。補強性充填材（B）の配合量が0.5重量部未満の場合は補強性充填剤の添加効果が発現されず、一方300重量部を超えると得られた樹脂の加工性及び機械強度が劣るため好ましくない。

本発明においては、変性重合体成分（A）と補強性充填材（B）の相互作用を緊密にするために、変性重合体（A）及び補強性充填材（B）の両方に対して親和性あるいは結合性のある基を有しているシランカップリング剤を使用することができる。シランカップリング剤としては、前述のシランカップリング剤を使用することができる。シランカップリング剤の配合量は、補強性充填材（B）に対して、0.1～30wt%、好ましくは0.5～20wt%、更に好ましくは1～15wt%である。シランカップリング剤の配合量が0.1wt%未満の場合には配合効果がなく、30wt%を超えてもそれ以上の改善効果は無い。

更に本発明は、下記の工程（1）と工程（2）を包含することを特徴とする、スチレン系樹脂組成物の製造方法を提供する。

（1）変性重合体（A）と、芳香族ビニル単量体、又は芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体の混合物

(G) と、さらに所望により、2 次変性剤 (C) 及び補強性充填材 (B) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の成分を包含する原料混合物を提供し、そして

(2) 該原料混合物をラジカル重合反応に付し、

こうしてスチレン系樹脂組成物を得る。

上記単量体成分に変性重合体成分 (A)、2 次変性剤 (C) や補強性充填剤 (B) を溶解・分散させて混合物を得る方法としては、変性重合体 (A) 及び補強性充填剤 (B) をそれぞれ単量体成分に溶解・分散させる方法；変性重合体 (A)、補強性充填剤 (B) 及び 2 次変性剤 (C) をそれぞれ単量体成分に溶解・分散させる方法；変性重合体 (A) 及び補強性充填剤 (B) を予め溶媒中で混合したり、バンバリーミキサー、ロール、ニーダー、単軸スクリュウ押出機、2 軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いて混練した変性重合体組成物を単量体成分に溶解・分散させる方法；変性重合体 (A)、補強性充填剤 (B) 及び 2 次変性剤 (C) を予め溶媒中で混合したり、バンバリーミキサー、ロール、ニーダー、単軸スクリュウ押出機、2 軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いて混練した変性重合体組成物を単量体成分に溶解・分散させる方法等が挙げられる。

本発明のスチレン系樹脂組成物において、公知の酸化防止剤、紫外線安定剤等の安定剤を添加してもよい。酸化防止剤

## 143

としては、例えばオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾール、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス-(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等が挙げられ、その添加量はスチレン系樹脂組成物100重量部当たり、0.01~5重量部、好ましくは0.1~2重量部である。

紫外線安定剤としては、例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどのトリアゾール系、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケートなどのヒンダードアミン系、その他に

*p*-*t*-ブチルフェニルサリシレート、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。特に好ましいのはトリアゾール系及びヒンダードアミン系の紫外線安定剤であり、これらを単独又は組み合わ

## 144

せて使用すればよい。紫外線安定剤の添加量は、好ましくはスチレン系樹脂組成物 100 重量部当り 0.01 ~ 5 重量部、更に好ましくは 0.05 ~ 2 重量部である。

また、必要に応じて通常この分野で用いる流動パラフィン、ミネラルオイル、有機ポリシロキサン等の内部潤滑剤を添加することも可能である。例えば、有機ポリシロキサンであるポリジメチルシロキサンをスチレン系樹脂組成物 100 重量部に対して 0.005 ~ 10 重量部添加してもよい。

以上のようにして得られたスチレン系樹脂組成物におけるゲル含有量（トルエン不溶分の含有量）は 5 ~ 75 wt % の範囲とすることが好ましく、更に好ましくは、10 ~ 50 wt % である。ゲル含有量が少なすぎるとスチレン系樹脂組成物の耐衝撃性が劣り、多すぎるとスチレン系樹脂組成物の流動性が低下して加工する上で好ましくない。また、スチレン系樹脂組成物中のゲルのトルエン中での膨潤指数（トルエン膨潤物の重量／脱溶媒後の乾燥重量）は 5 ~ 15 の範囲が好ましく、更に好ましくは、7 ~ 12 である。膨潤指数が小さすぎると耐衝撃性が劣り、大きすぎると耐衝撃性が低下し、光沢性も悪化するので好ましくない。膨潤指数の制御は、単量体成分を塊状重合、塊状懸濁重合または溶液重合にてグラフト重合する際の最終反応率及び未反応単量体の脱揮温度などにより調整することができる。

マトリックス樹脂部分の分子量は、ゲルパーミエーション

クロマトグラフで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量で 7 ～ 50 万が好ましく、より好ましくは、10 ～ 30 万の範囲である。7 万未満のものは、耐衝撃性低下し、50 万を越えるものは流動性が悪く加工する上で好ましくない。

本発明において特に好ましいスチレン系樹脂組成物は、芳香族ビニル系単量体の重合体、または芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体との共重合体よりなるマトリックス中に、変性重合体（A）に芳香族ビニル系単量体、または芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体との混合物である単量体成分がグラフトしたグラフト重合体が粒子状に分散し、しかも該粒子状分散相中か或いはその近傍に補強性充填剤（B）の全量又はその一部が存在している形態を有するスチレン系樹脂組成物である。このような特徴を有する本発明のスチレン系樹脂組成物は、衝撃強度、剛性および光沢のバランスに優れている。

更に、本発明で得られるスチレン系樹脂組成物の加工に際し、必要に応じて、難燃剤及び難燃助剤を配合し、難燃処方を施すことが可能である。難燃剤としては、種々のタイプがあるが、従来公知の全ての難燃剤が含まれ、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、水酸化物系難燃剤、シリコン系難燃剤等が有効である。例えば、デカブロモジフェニルオキシド、テトラブロモビスフェノール A、テトラブロモビスフェノール A のオリゴマー、トリスー（2，3－ジブロモプロピルー

1) イソシアヌレート、リン酸アンモニウム、赤リン、トリクレジルホスフェート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。難燃助剤としては、例えば三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、酸化ジルコニウムなどが挙げられる。

また、必要に応じて、滑剤、離型剤、充填剤、帯電防止剤、着色剤等の各種添加剤を配合することができる。更に他の熱可塑性樹脂、例えば一般用ポリスチレン、A S樹脂、A B S樹脂、A E S樹脂、M B S樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、スチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレート・スチレン共重合体樹脂、無水マレイン酸・スチレン共重合体樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂などと混合してもよい。これらの樹脂を加えることによって、耐熱性、剛性、耐衝撃性、外観性、塗装性などが付与されるものであり、その用途によって適切にブレンド使用される。

本発明のスチレン系樹脂組成物は、射出成形、押出成形等の加工方法で成型され、多種多様に実用上有用な製品とすることができる。その用途は、電気製品、O A機器のキャビネット、ハウジングなどや、自動車の内外装部品、住宅・家具などの部品、放送・通信用アンテナ部品、その他多岐にわたって使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、参考例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

以下の参考例、実施例及び比較例において、ペースポリマー、1次変性重合体や2次変性重合体の特性や物性は、次のようにして評価した。

#### (1) スチレン含有量

紫外分光光度計（日本国、島津製作所製、UV-2450）を用いて262nmの吸収強度より測定した。

#### (2) スチレンブロック含量

水添前のブロック共重合体の所定量（30～50mg）を精秤して約10mlのクロロホルムに溶解した。これに四酸化オスミウム（触媒）とターシャリーブチルヒドロパーオキサイド（酸化剤）を添加し、100℃で20分間煮沸することにより、ブロック共重合体を酸化分解した。得られた反応混合物にメタノール200mlを添加してポリスチレンを沈殿させた。沈殿物をフィルター（11G4、日本国柴田科学器械工業（株）製）で濾過してポリスチレンからなる濾過残渣物を得、得られたポリスチレンの重量を測定した（但し、



平均重合度が約 30 以下のスチレン重合体成分は除かれている)。スチレンブロック含量は、次の式から算出した。

スチレンブロック含量 (重量%) = (濾過残渣物の重量 / 上記所定量のブロック共重合体中のスチレン単量体単位の総重量) × 100

### (3) ビニル結合量及び水添率

核磁気共鳴装置 (ドイツ国、BRUKER 社製、DPX-400) を用いて測定した。

### (4) ムーニー粘度

ムーニー粘度計を使用し、JIS K 6300 により、100℃で、予熱 1 分、2 回転 4 分後の粘度を測定した。

### (5) 重量平均分子量及び分子量分布

GPC (装置: 日本国島津製作所社製 LC10、カラム: 日本国島津製作所社製 Shimpack GPC805 + GPC804 + GPC804 + GPC803) で測定した。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定は温度 35℃で行った。重量平均分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線 (標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成) を使用して計算した値である。

#### (6) 変性重合体の割合

テトラヒドロフラン 20 ml に変性した重合体 10 mg と重量平均分子量 8000 の低分子量内部標準ポリスチレン 10 mg を溶解して試料溶液とした。試料溶液について、上記 (5) と同様の方法で GPC 測定を行い、得られたクロマトグラムから、標準ポリスチレンに対する変性重合体（未変性の重合体を含む）の割合を求めた。

次に、上記試料溶液について、米国デュポン社製のカラムである Zorbax（シリカ系ゲル充填剤）のカラムを用いた以外、上記 (5) と同様の方法で GPC 測定を行い、クロマトグラムを得た。変性した重合体はシリカ系ゲルを充填剤とした GPC カラムに吸着するが、未変性の重合体は該 GPC カラムには吸着しないので、得られたクロマトグラムからは、標準ポリスチレンに対する未変性の重合体の割合を求めることができた。これら 2 つの割合の差をとることにより、シリカ系カラムに吸着した変性重合体の量が得られた。

本発明の 1 次変性水添重合体や 2 次変性重合体の製造に用いる水添触媒やベースポリマーは、以下の方法で合成した。

#### 1. 水添触媒の調製

##### (1) 水添触媒 I

窒素置換した反応容器に乾燥及び精製したシクロヘキサン 1 リットルを仕込み、ビス ( $\eta$  5 - シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド 100 ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム 200 ミリモルを含む  $n$  - ヘキサン溶液を添加して、室温にて約 3 日間反応させ水添触媒 I を得た。

## (2) 水添触媒 II

窒素置換した反応容器に乾燥及び精製したシクロヘキサン 2 リットルを仕込み、そこにビス ( $\eta$  5 - シクロペンタジエニル) チタニウムジ - (  $p$  - トリル ) 40 ミリモルと分子量が約 1,000 の 1,2 - ポリブタジエン ( 1,2 - ビニル結合量約 85% ) 150 グラムを溶解した。その後、 $n$  - ブチルリチウム 60 ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を反応容器に添加して、室温で 5 分反応させ、直ちに  $n$  - ブタノール 40 ミリモルを添加して攪拌することで水添触媒 II を得た。得られた触媒は室温で保存した。

## 2. 重合体のベースポリマーとなるリビングポリマーの調製

### ポリマー 1 の調製

内容積が 10 リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器に、ブタジエン / スチレンの重量比が 82 / 18 のモノマーを 16 重量% の濃度で含有する  $n$  - ヘキサン溶液を 1

57 g / 分、重合開始剤として *n*-ブチルリチウムを 1 重量 % の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を 4.1 g / 分、更に極性物質として *N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミンを 1 重量 % の濃度で含有する *n*-ヘキサン溶液を 2 g / 分の速度でそれぞれ供給しながら、86℃で連続重合を行い、共重合体であるポリマー 1 (P-1) の溶液を得た。ポリマー 1 の特性を表 1 に示した。

#### ポリマー 2 の調製

*n*-ブチルリチウムの量を表 1 に記載の量に変える以外は、ポリマー 1 と同様にポリマー 2 (P-2) の溶液を調製した。ポリマー 2 の特性を表 1 に示した。

#### ポリマー 3 の調製

内容積が 10 リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器に、ブタジエン / スチレンの重量比が 65 / 35 のモノマーを 16 重量 % の濃度で含有する *n*-ヘキサン溶液を 157 g / 分、重合開始剤として *n*-ブチルリチウムを 1 重量 % の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を 4.2 g / 分、更に、極性物質として 2, 2-ビス (2-オキシソラニル) プロパンを 1 重量 % の濃度で含有する *n*-ヘキサン溶液を 2.2 g / 分の速度でそれぞれ供給しながら、83℃で連続重合を行い、共重合体であるポリマー 3 (P-3) の溶液を得た。

ポリマー 3 の特性を表 1 に示した。

#### ポリマー 4 の調製

n-ブチルリチウムの量を表 1 の量に変わる以外は、ポリマー 3 と同様に連続重合を行い、共重合体であるポリマー 4 (P-4) の溶液を得た。ポリマー 4 の特性を表 1 に示した。

#### ポリマー 5 の調製

内容積が 10 リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器 1 と 2 を使用して連続重合を行った (各反応器は  $L/D=4$  ( $L$  は内部空間の高さであり、 $D$  は内部空間の直径である)。反応器 1 の底部から、ブタジエン濃度が 24 重量%のシクロヘキサン溶液を 7.07 リットル/h r、スチレン濃度が 24 重量%のシクロヘキサン溶液を 3.47 リットル/h r、また n-ブチルリチウムをモノマー 100 g に対して 0.11 g になるような濃度に調整したシクロヘキサン溶液を 20 リットル/h r、更に N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンのシクロヘキサン溶液を n-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.44 モルになるような速度でそれぞれ供給し、90℃で連続重合を行った。反応温度はジャケット温度で調整し、反応器 1 の底部付近の温度は約 88℃、反応器 1 の上部付近の温度は約 90℃であった。重合反応器 1 における平均滞留時間は、約 45 分であり、ブタジエンの

転化率はほぼ100%、スチレンの転化率はほぼ99%であった。

反応器1で得たポリマー溶液を反応器2の底部から供給し、それと同時に、スチレン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を2.31リットル/h rで反応器2の底部に供給し、90℃でさらに連続重合することにより、共重合体であるポリマー5 (P-5) の溶液を得た。ポリマー5の特性を表1に示した。

#### ポリマー6の調製

反応器1のブタジエン溶液の供給速度を4.51リットル/h rに、またスチレン溶液の供給速度を5.97リットル/h rに変更し、さらに反応器2に供給するスチレン溶液の供給速度を2.38/h rに変える以外は、ポリマー5と同様の方法により連続重合を行い、共重合体であるポリマー6 (P-6) の溶液を得た。ポリマー6の特性を表1に示した。

#### ポリマー7とポリマー8の調製

表1の量のn-ブチルリチウムを用い、スチレンモノマーを使用しないこと以外はポリマー1と同様に連続重合を行い、重合体であるポリマー7 (P-7) の溶液とポリマー8 (P-8) の溶液を得た。ポリマー7とポリマー8の特性を表1に示した。

### ポリマー 9 の調製

内容積が 10 リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器にブタジエンを 510 g、スチレンを 390 g、シクロヘキサンを 5500 g、極性物質として 2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを 0.70 g を仕込み、反応器内温を 30℃ に保持した。重合開始剤として n-ブチルリチウム 0.95 g を含むシクロヘキサン溶液を反応器に供給し、反応を開始した。反応開始後、重合による発熱で反応器内温度は徐々に上昇した。重合開始剤添加後 7 分から 12 分の 5 分間にわたって、ブタジエン 100 g を 15 g/分の速度で供給した。最終的な反応器内温は 75℃ に達し、共重合体であるポリマー 9 (P-9) の溶液を得た。ポリマー 9 の特性を表 1 に示した。

### ポリマー 10 の調製

n-ブチルリチウムの量を変える以外は、ポリマー 9 と同様の方法で重合を行い、共重合体であるポリマー 10 (P-10) の溶液を得た。ポリマー 10 の特性を表 1 に示した。

### ポリマー 11 の調製

内容積が 10 リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器にブタジエンを 530 g、スチレンを 470 g、シク

## 155

ロヘキサンを5500 g、極性物質として2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを0.1 gを仕込み、その後、重合開始剤としてn-ブチルリチウムを1.2 gを含むシクロヘキサン溶液(濃度20 wt%)を添加し、反応を開始した。反応開始後、重合による発熱で反応器内温度は徐々に上昇した。最終的な反応器内温は75℃に達し、共重合体であるポリマー11(P-11)の溶液を得た。ポリマー11の特性を表1に示した。

ポリマー12とポリマー13の調製

極性物質の量を、ポリマー12の場合は0.3 g、ポリマー13の場合は0.09 gに変更し、モノマーの仕込量及びn-ブチルリチウムの量を表1の組成に従って変える以外は、ポリマー11と同様の方法で重合を行い、共重合体であるポリマー12(P-12)の溶液とポリマー13(P-13)の溶液を得た。ポリマー12とポリマー13の特性を表1に示した。

ポリマー14の調製

内容積が10リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器にブタジエンを900 g、シクロヘキサンを5500 gを仕込み、反応器内温度を40℃に保持した。重合開始剤としてn-ブチルリチウムを0.855 gを含むシクロヘキ



## 156

サン溶液を反応器へ供給し、反応を開始した。反応開始後、重合による発熱で反応器内温度は徐々に上昇した。最終的な反応器内温度は75℃に達し、重合体であるポリマー14 (P-14) の溶液を得た。ポリマー14の特性を表1に示した。

実施例1～18と70、参考例1～14、及び比較例1～4

上記で調製した表1のリビングポリマー及び表2の1次変性剤を用い、1次変性重合体を製造した。具体的には、表2に示した組成に従い、1次変性剤をリビングポリマーの溶液に添加し、70℃で20分間反応させて、1次変性重合体の溶液を得た。

1次変性重合体の水添物は、上記の方法で製造した1次変性重合体を上記の水添触媒I又は水添触媒IIを用いて水添することで得た。具体的には、1次変性重合体の溶液に水添触媒I又は水添触媒IIを、1次変性重合体の100重量部当たりTiとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃の条件下で水添反応を1時間行い、水添された1次変性重合体の溶液を得た。

上記の方法で製造した1次変性重合体又は1次変性水添重合体は以下の方法で精製した。1次変性重合体又は1次変性水添重合体の溶液には、重合に使用したn-ブチルリチウムに対して10倍モルのメタノールを添加し、更に炭酸水を添

加してpHを8以下に調整した。次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加した後、スチームストリッピングすることにより溶媒を除去し、重合体を脱水、乾燥して、精製した1次変性重合体又は1次変性水添重合体を得た。

得られた1次変性重合体又は1次変性水添重合体の特性を表2に示した。

実施例19～21、23～34、36～43及び71

## 2次変性重合体の製造

表3の組成を用い、上記実施例1～18と70及び参考例1～13で得られた1次変性水添重合体又は1次変性重合体を2次変性剤と反応させ、2次変性重合体を得た。1次変性水添重合体（実施例のもの）又は1次変性重合体（参考例のもの）に、表3に示した量の2次変性剤（官能性単量体又は官能化オリゴマー）をブレンドし、外部よりの循環水による温度制御装置を付属した密閉混練機（内容量：1.7リットルで、ローターを2個有する）を使用して、充填率が65%、ローター回転数が66rpm/77rpm（2個のローターのそれぞれの回転数）の条件で混練するか、又は30mmφの二軸押出機を使用して、220℃において、スクリュウ回転数が100rpmの条件で熔融混練し、2次変性を実施し

た。

## 実施例 2 2

1 次変性剤をリビングポリマーの溶液に添加して得られた 1 次変性重合体 1 P - 9 の溶液（実施例 9 で得られた）に、重合に使用した n - ブチルリチウムに対して 1 0 倍モルのメタノールを添加し、更に炭酸水を添加して p H を 8 以下に調整した。その溶液に表 3 に記載の量の 2 次変性剤（官能性単量体）を添加して、約 6 0 °C で 3 0 分間反応させた。その後、安定剤としてオクタデシル - 3 - （3 , 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロピオネートを重合体 1 0 0 重量部に対して 0 . 3 重量部添加し、スチームストリッピングすることにより溶媒を除去し、脱水、乾燥して 2 次変性重合体 2 P - 4 を得た。

## 実施例 3 5

1 次変性剤をリビングポリマーの溶液に添加して得られた 1 次変性重合体 1 P - 2 3 の溶液（参考例 5 で得られた）に、表 3 に記載の量の 2 次変性剤（官能性単量体）を添加し、約 6 0 °C で 3 0 分間反応させた。その後、反応液に炭酸水を添加して p H を 8 以下に調整した。安定剤としてオクタデシル - 3 - （3 , 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロピオネートを重合体 1 0 0 重量部に対して 0 . 3 重

量部添加した後、スチームストリッピングすることにより溶媒を除去し、脱水、乾燥して2次変性重合体（2P-17）を得た。

以下の実施例及び比較例によって、本発明の組成物について説明する。

#### 架橋された充填剤含有変性重合体組成物

充填剤含有変性重合体組成物の物性は、以下の方法で評価した。

##### （1）バウンドラバー量

混練した重合体組成物0.2gをサンプリングし、約1mm角に裁断してハリスかご（100メッシュ金網製）へ入れ、その重量を測定した後にトルエン中に24時間浸漬した。トルエンから取り出したサンプルを完全に乾燥し、その重量を測定し非溶解成分の量を求めた。非溶解成分の量から補強性充填剤に結合したゴムの量を計算し、バウンドラバー量とした。

##### （2）配合物粘度

ムーニー粘度計を使用し、JIS K 6300により、100℃で、予熱1分、2回転4分後の粘度を測定した。

160

(3) 引張強度

J I S K 6 2 5 1 に準拠した引張試験法により測定した。

(4) 反発弾性

J I S K 6 2 5 5 によるリュプケ式反発弾性試験法で、  
50℃の反発弾性を測定した。

(5) 圧縮永久歪み

J I S K 6 2 6 2 に準拠した100℃、70時間後の歪みを測定した。

(6) 粘弾性特性

粘弾性試験装置（日本国、レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー（株）製）にて、ねじり方式により、50℃で歪みを0.01～10%まで変化させて貯蔵弾性率（ $G'$ ）を測定した。歪み0.1%と歪み10%の貯蔵弾性率（ $G'$ ）の差を $\Delta G'$ とした。値が小さいほどシリカの分散性が良い。

(7) 加硫ゴムの接着性

J I S K 6 2 5 6 に準拠した180度隔離試験をおこない、金属と接着したゴムの剥離強度を測定した。プライマーは、メタロック G 及びメタロック P H - 5 0 （日本国、株式

会社東洋化学研究所製）を用いた。

#### 実施例 44～51 及び比較例 5 と 6

表 4 と 5 に示した配合処方に従って、下記の混練方法で充填剤含有変性重合体組成物を製造した。外部よりの循環水による温度制御装置を付属した密閉混練機（内容量：1.7 リットルで、ローターを 2 個有する）を使用して、充填率が 65 %、ローター回転数が 66 rpm / 77 rpm（2 個のローターのそれぞれの回転数）の条件で、重合体（A）、シリカ（補強性充填剤（B））、有機シランカップリング剤、未水添重合体の場合はナフテンオイル、水添重合体の場合はパラフィンオイル、亜鉛華及びステアリン酸、場合によっては 2 次変性剤（C）も加え混練した。その時の排出温度は 160℃であった。冷却後、70℃に設定したオープンロールにて、硫黄、加硫促進剤を加え、再度混練した。

上記で得られた混練物を成型し、160℃で所定時間、加硫プレスにて加硫し、架橋された充填剤含有変性重合体組成物を得た。

得られた組成物の物性を表 5 に示す。表 5 から明らかなように、本発明の変性重合体を使用した、架橋された充填剤含有変性重合体組成物は、未変性の重合体を用いた比較例 5 と 6 の組成物に比較して、良好なシリカの分散状態を示し、圧縮永久歪み、反発弾性が改良され、また、優れた接着性を示

すことがわかる。

#### 変性重合体組成物

変性重合体組成物の物性は、J I S K - 7 1 1 0 に準拠したアイゾット衝撃強度で評価した。

#### 実施例 5 1 ～ 5 7 及び比較例 7 と 8

表 6 に示した配合処方に従って、熱可塑性樹脂 (D) と変性重合体 (A)、更に場合により 2 次変性剤 (C) をドライブレンドし、その後熔融混練して変性重合体組成物を得た。熱可塑性樹脂 (D) としては P E T (日本国、三井化学製、三井ペット S A 1 3 5) 又はポリアミド (即ちナイロン 6) (日本国、東レ製、アラミン C M 1 0 1 7) を用いた。P E T を配合した場合は、3 0 m m  $\Phi$  二軸押出機を用い、2 6 0  $^{\circ}$ C で熔融混練し、ポリアミドを配合した場合は、2 6 0  $^{\circ}$ C で、スクリー回転数 2 5 0 r p m で熔融混練した。得られた変性重合体組成物の物性を表 6 に示した。表 6 から明らかのように、本発明の変性重合体を使用した樹脂組成物は、変性していない重合体を用いた比較例 7 と 8 の組成物に比較して、耐衝撃強度に優れることがわかる。

#### 粘接着性組成物

粘接着性組成物の物性は、以下の方法で評価した。

### (1) 熔融粘度

粘接着性組成物を、スピンドル No. が 29 のローターを取り付けたブルックフィールド型粘度計を使用して、回転数 100 rpm、180℃における熔融粘度を測定した。

### (2) 軟化点 (リング & ボール法)

JIS-K2207 に準じ、規定の環に試料を充填し、水中で水平に支え、試料の中央に 3.5 g の球を置き、液温を 5℃/min の速さで上昇させたとき、球の重さで試料が環台の底板に触れたときの温度を測定した。

### (3) 熔融粘度変化率

スピンドル No. が 29 のローターを取り付けたブルックフィールド型粘度計を使用して、回転数 100 rpm、180℃における混練直後の粘接着性組成物の熔融粘度を  $\eta_0$  とし、粘接着性組成物を 180℃の温度雰囲気下に 48 時間放置後の 180℃の熔融粘度を  $\eta_1$  としたとき、以下の熔融粘度変化率を求め、熱安定性の尺度とした。

$$\text{熔融粘度変化率 (\%)} = \frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_0} \times 100$$

次に、粘接着性組成物を熔融状態で取り出し、アプリケーションでポリエステルフィルムに厚さ 50 マイクロメートルになるようにコーティングし、粘着テープサンプルを作成し、



粘接着特性を以下の方法で測定した。

(4) 粘着力

25 mm 幅の試料をステンレス板に張り付け、引き剥がし速度 300 mm/min で 180 度剥離力を測定した。

実施例 58

100 重量部のポリマー (2P-19) に対して、粘着付与剤 (E) (日本国、ヤスハラケミカル社製、クリアロン P-105) を 300 重量部、軟化剤 (日本国、出光興産製、ダイアナプロセスオイル PW-90) を 100 重量部の配合比で配合して、1 リットルの攪拌機付き容器に仕込んだ。これを 180℃ で 2 時間熔融混練してホットメルト型粘接着性組成物を得た。尚、該粘接着性組成物には、100 重量部のポリマー (2P-19) に対して、安定剤としてブチルー 6-(3-tert-ブチルー 2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートも 1 重量部配合した。

得られた粘接着性組成物の熔融粘度は (cP, at. 180℃) は 10,700 (cP)、軟化点は 118℃、熔融粘度変化率 (%) は 9.0%、粘着力は 1800 gf/10 mm であった。

アスファルト組成物

アスファルト組成物の物性は、以下の方法で評価した。

(1) 軟化点 (リング & ボール法)

J I S - K 2 2 0 7 に準じ、規定の環に試料を充填しグリセリン液中に水平に支え、試料の中央に 3 . 5 g の球を置き、液温を 5 ℃ / m i n の速で上昇させたとき、球の重さで試料が環台の底板に触れた時の温度を測定した。

(2) 伸度

J I S - K 2 2 0 7 に準じて測定した。試料を形枠に流し込んで規定の形状にした後、恒温水浴内で 1 5 ℃ に保持した。次に試料を 5 c m / 分の速度で引っ張り、試料が切れるまでに伸びた距離を測定した。

(3) 高温貯蔵安定性 (分離特性)

製造直後のアスファルト組成物を内径 5 0 m m 、高さ 1 3 0 m m のアルミ缶の上限まで流し込み、1 8 0 ℃ のオーブン中に入れて 2 4 時間加熱してから、アルミ缶を取り出して自然冷却させた。室温まで下がったアスファルト組成物の下端から 4 c m の部分と上端から 4 c m の部分をサンプルとして採取し、それぞれの軟化点を測定した。上層部と下層部の軟化点差を高温貯蔵安定性の尺度とした。軟化点差が小さいほど高温貯蔵安定性は良好である。

### 実施例 59

表 7 に示した配合処方に従って、750 ミリリットルの金属缶に成分ストレートアスファルト 60-80（日本国、日本石油（株）製）を 400 g 投入し、180℃のオイルバスに金属缶を十分に浸した。次に、熔融状態のアスファルトの中に所定量の重合体（A）を攪拌しながら少量ずつ投入した。完全投入後 5000 rpm の回転速度で 90 分間攪拌してアスファルト組成物を調製した。アスファルト組成物の物性を表 7 に示した。

### 架橋した変性重合体組成物

架橋した変性重合体組成物の物性は、以下の方法で評価した。

#### （1）引張強度及び切断時伸び

J I S K 6 2 5 1 に従い、3 号ダンベル、クロスヘッドスピード 500 mm / 分で測定した。

#### （2）耐油性

J I S K 6 3 0 1 規定の No. 3 試験油（潤滑油）を使用し、70℃で 2 時間、50 mm × 50 mm × 2 mm 厚さの試験片を浸漬し、浸漬前後の重量変化（%）を求めた。

### 実施例 6 0 と 6 1 及び比較例 9

表 8 に示した配合処方に従って、各成分をヘンシェルミキサーで混合した。以下の成分を配合成分として使用した。

ポリプロピレン樹脂：サンアロマー P C 6 0 0 S（日本国モンテルエスディーケイサンライズ社製）、

パラフィン系オイル：ダイアナプロセスオイル P W - 3 8 0（日本国、出光興産社製）、

炭酸カルシウム：高級脂肪酸エステルで表面処理した炭酸カルシウム、

有機過酸化物：パーヘキサ 2, 5 B（日本国、日本油脂社製）

シリカ：高分散性シリカ H D K - N 2 0 0（日本国、旭化成ワッカーシリコーン製）、

加硫促進剤：ジビニルベンゼン、及び

酸化防止剤：イルガノックス 1 0 1 0（スイス国、チバスペシャルティーケミカルズ製）。

次に、30 mm  $\Phi$  の二軸押出機にて 200℃ の条件で配合成分を熔融混練し、動架橋する前の配合物を得た（第一段目）。この配合物に架橋剤を添加し、30 mm  $\Phi$  の二軸押出機にて 220℃ の条件で熔融混練して動架橋した動架橋重合体組成物を得た（第二段目）。得られた動架橋重合体組成物の物性を表 8 に示した。

表 8 から明らかなように、本発明の変性重合体を使用した動架橋組成物は、変性していない重合体を用いた比較例 9 の組成物に比較して良好な特性を示すことがわかる。

### スチレン樹脂組成物

スチレン樹脂組成物の物性は、以下の方法で評価した。

#### (1) ノッチ付きアイゾット衝撃強度

J I S - K - 7 1 1 0 に準拠して測定した。

#### (2) 光沢

A S T M D - 6 3 8 に従ってゲート部とエンド部の光沢度（入射角 60°）を測定し平均した。

#### (3) ゴム粒子径

得られた樹脂をジメチルフォルムアミド（DMF）に超音波振動を加えながら溶解した後、レーザー回折式粒度分布測定装置（LA-920：日本国、堀場製作所製）にて測定し、50%メジアン径として算出された値である。

### 実施例 62～65 及び比較例 10 と 11

表 9 に示した配合処方に従って、以下に述べる塊状重合法によりスチレン系樹脂組成物を得た。

攪拌装置、ジャケット付き反応器にスチレン 92 重量部、変性重合体 8 重量部、を加え、次いで安定剤として、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート 0.3 重量部、連鎖移動剤として *t*-ドデシルメルカプタン 0.05 重量部を添加し攪拌して溶解した。これに、1,1-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンをスチレンモノマーに対して 60 ppm 添加し 105℃で 3 時間、120℃で 2 時間、150℃で 2 時間、170℃で 2 時間重合を行った。更に、230℃で 30 分間加熱後、未反応生成物を減圧除去した後、得られたスチレン樹脂組成物を粉碎し押出機にてペレット状にした。こうして得られたスチレン系樹脂組成物の特性を表 9 に示した。得られたスチレン系樹脂組成物は、優れた耐衝撃性を示した。

#### 実施例 66 及び比較例 12

実施例 62 と同様の反応器を用い、スチレンを 67 重量部、アクリロニトリルを 23 重量部とする以外は、実施例 62 と同様の方法でスチレン樹脂組成物（かかる樹脂組成物は一般に ABS 樹脂と呼ばれる）を得た。こうして得られたスチレン系樹脂組成物の特性を表 9 に示した。得られた ABS 樹脂組成物は、優れた耐衝撃性を示した。

## 実施例 6 7

実施例 6 2 と同様の反応器を用い、スチレンを 4 2 重量部、メチルメタクリレートを 4 8 重量部とする以外は、実施例 6 2 と同様の方法でスチレン樹脂組成物（かかる樹脂組成物は一般に M B S 樹脂と呼ばれる）を得た。こうして得られたスチレン系樹脂組成物の特性を表 9 に示した。得られた M B S 樹脂組成物は、優れた耐衝撃性を示した。

## 実施例 6 8 と 6 9 及び比較例 1 3

表 1 0 に示した変性重合体を用いて、剥離強度を測定した。剥離強度は、厚さ 1 0 0  $\mu$  m のポリマーを表 1 0 に示す所定温度で支持体（アルミ板、P E T フィルム又は帆布）の上で 5 分余熱後、5 分加圧（荷重 1 k g / c m <sup>2</sup>）して支持体と接着し、剥離速度を 2 0 0 m m / m i n で測定した値である。表 1 0 に剥離強度の測定結果を示した。

1 7 1

表 1

製造したリビングポリマー ポリマー番号	ポリマー構造*	重合方法	使用したn-BuLi (g/モノマー100g)	スチレン含量 (wt %)	スチレンブロック率 (%)	ビニル結含量 (%)
P-1	C-Li	連続	0.165	18	0	31
P-2	C-Li	連続	0.084	18	0	31
P-3	C-Li	連続	0.166	35	0	33
P-4	C-Li	連続	0.085	35	0	33
P-5	C-S-Li	連続	0.11	45	40	15
P-6	C-S-Li	連続	0.11	67	30	16
P-7	B-Li	連続	0.097	0	0	30
P-8	B-Li	連続	0.05	0	0	13
P-9	C-Li	バッチ	0.095	39	0	31
P-10	C-Li	バッチ	0.052	39	0	31
P-11	C-S-Li	バッチ	0.12	25	45	14
P-12	C-S-Li	バッチ	0.11	47	28	32
P-13	C-S-Li	バッチ	0.085	35	43	21
P-14	B-Li	バッチ	0.095	0	0	18

\* Sはスチレン単量体重合体ブロックを表し、Bはブタジエン単量体重合体ブロックを表し、Cはスチレン単量体とブタジエン単量体の共重合体ブロックを表し、Liはリチウムイオンを表す。



1 7 2

表 2

	ポリマー 番号	重合体	1次変性剤* (mol/Li)	水添		変性重合 体の割合 (%)	重量平均 分子量 ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
				水添 触媒	水添率 (%)			
実施例 1	1P-1	P-1	M2 (0.25)	I	85	65	30.8	1.8
実施例 2	1P-2	P-1	M2 (0.25)	I	95	65	30.8	1.8
実施例 3	1P-3	P-1	M2 (0.25)	I	71	65	30.8	1.8
実施例 4	1P-4	P-2	M1 (0.9)	I	88	67	33.0	1.9
実施例 5	1P-5	P-3	M3 (0.8)	II	85	66	32.2	1.9
実施例 6	1P-6	P-9	M2 (0.38)	II	80	75	33.4	1.4
実施例 7	1P-7	P-9	M1 (0.9)	II	85	80	17.1	1.1
実施例 8	1P-8	P-9	M3 (0.8)	II	85	79	35.5	1.4
実施例 9	1P-9	P-5	M1 (0.9)	II	93	56	20.0	1.9
実施例 10	1P-10	P-5	M3 (0.8)	II	88	53	31.2	2.0
参考例 1	1P-11	P-6	M1 (0.9)	II	93	55	20.2	1.9
実施例 11	1P-12	P-11	M2 (0.38)	II	81	81	31.6	1.3
実施例 12	1P-13	P-11	M1 (0.9)	I	82	80	14.6	1.1
実施例 13	1P-14	P-12	M2 (0.38)	I	80	78	32.0	1.3
実施例 14	1P-15	P-12	M1 (0.9)	I	88	79	16.7	1.1
実施例 15	1P-16	P-13	M1 (0.9)	I	80	77	24.5	1.2
実施例 16	1P-17	P-7	M1 (0.9)	I	83	59	21.1	2.0
実施例 17	1P-18	P-8	M1 (0.9)	I	36	60	29.6	2.3
実施例 18	1P-19	P-14	M2 (0.3)	I	30	59	35.2	1.2
参考例 2	1P-20	P-1	M2 (0.4)	-	-	65	30.8	1.8
参考例 3	1P-21	P-2	M1 (0.9)	-	-	67	33.0	1.9
参考例 4	1P-22	P-3	M3 (0.8)	-	-	66	32.2	1.9
参考例 5	1P-23	P-4	M1 (0.9)	-	-	68	62.0	2.2
参考例 6	1P-24	P-9	M2 (0.38)	-	-	80	49.5	1.4
参考例 7	1P-25	P-5	M3 (0.8)	-	-	53	31.2	2.0
参考例 8	1P-26	P-6	M1 (0.9)	-	-	55	20.2	1.9
参考例 9	1P-27	P-11	M1 (0.9)	-	-	80	14.6	1.1
参考例 10	1P-28	P-12	M2 (0.4)	-	-	78	32.0	1.3

表 2 (つづき)

	ポリマー 番号	重合体	1次変性剤* (mol/Li)	水添		変性重合 体の割合 (%)	重量平均 分子量 ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
				水添 触媒	水添率 (%)			
参考例 11	1P-29	P-13	M1 (0.9)	—	—	77	24.5	1.2
参考例 12	1P-30	P-8	M1 (0.9)	—	—	60	29.6	2.3
参考例 13	1P-31	P-14	M2 (0.25)	—	—	59	35.2	1.2
参考例 14	1P-32	P-2	M4 (0.9)	—	—	70	49.7	2.1
実施例 70	1P-33	P-3	M4 (0.9)	I	81	68	30.1	1.9
比較例 1	NP-1	P-2	—	—	85	—	33.0	1.9
比較例 2	NP-2	P-10	—	—	—	—	28.8	1.1
比較例 3	NP-3	P-10	—	—	88	—	14.6	1.1
比較例 4	NP-4	P-6	—	—	—	—	20.1	1.9

\* M1 : 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン

M2 : テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン

M3 :  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

M4 : N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-  
プロパンアミン

表 3

	ポリマー 番号	1次変性 重合体	2次変性剤 (mol/Li) *		変性方法
			官能性 単量体	官能性 オリゴマー	
実施例19	2P-1	1P-1	D1(1.5)	—	熔融混連
実施例20	2P-2	1P-4	D2(1.0)	—	熔融混連
実施例21	2P-3	1P-4	—	D3(1.5)	熔融混連
実施例22	2P-4	1P-9	D1(1.5)	—	溶液法
実施例23	2P-5	1P-11	D1(1.5)	—	熔融混連
実施例24	2P-6	1P-11	—	D3(1.5)	熔融混連
実施例25	2P-7	1P-13	D2(1.0)	—	熔融混連
実施例26	2P-8	1P-13	—	D3(1.5)	熔融混連
実施例27	2P-9	1P-14	D1(1.5)	—	熔融混連
実施例28	2P-10	1P-14	—	D3(1.5)	熔融混連
実施例29	2P-11	1P-17	D1(1.5)	—	熔融混連
実施例30	2P-12	1P-20	D1(1.5)	—	熔融混連
実施例31	2P-13	1P-21	D1(1.5)	—	熔融混連
実施例32	2P-14	1P-21	D2(1.0)	—	熔融混連
実施例33	2P-15	1P-22	D1(1.5)	—	熔融混連
実施例34	2P-16	1P-24	D1(1.5)	—	熔融混連
実施例35	2P-17	1P-23	D1(1.5)	—	溶液法
実施例36	2P-18	1P-25	—	D3(1.5)	熔融混連
実施例37	2P-19	1P-26	D1(1.5)	—	熔融混連
実施例38	2P-20	1P-27	D1(1.5)	—	熔融混連
実施例39	2P-21	1P-27	—	D3(1.5)	熔融混連
実施例40	2P-22	1P-28	D1(1.5)	—	熔融混連
実施例41	2P-23	1P-29	D1(1.5)	—	熔融混連
実施例42	2P-24	1P-30	D1(1.5)	—	熔融混連
実施例43	2P-25	1P-31	D1(1.5)	—	熔融混連
実施例71	2P-26	1P-33	D1(1.5)	—	熔融混連

\* D1:無水マレイン酸、D2:テトラグリシジル-1, 3アミノメチルシクロヘキサン  
D3:スチレン-無水マレイン酸共重合体 (Mn2000)

表 4

	重量部
重合体	1 0 0
シリカ* <sup>1</sup>	5 0
2 次変性剤	表 5 の配合量
オイル* <sup>2</sup>	2 0
シランカップリング剤* <sup>3</sup>	4
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
硫黄	1 . 5
促進剤 T T * <sup>4</sup>	1 . 5
促進剤 M * <sup>5</sup>	0 . 5

\*<sup>1</sup> : Degussa 社製 商品名 : ULTRASIL VN3

\*<sup>2</sup> : 出光興産 (株) 製 商品名 : PW-380 (パラフィンオイル) 、又は  
シェルケミカルズジャパン (株) 製 商品名 : シェルフレックス 371N (ナフテンオイル)

\*<sup>3</sup> : Degussa 社製 シランカップリング剤 Si69  
物質名 : ビスー [3- (トリエトキシシリル) -プロピル] -  
テトラスルフィド

\*<sup>4</sup> : 物質名 テトラメチルチウラムジスルフィド

\*<sup>5</sup> : 物質名 2-メルカプトベンゾチアゾール

表 5

	重合体の種類	2次変性剤*	配合量 (mol/Li)	バウンド ラバー量 (wt%)	加工性 配合物粘度 (100°C)	加硫物性				接着性	
						引張 強度 (MPa)	反発弾性 (%)	圧縮永久 歪み(°C)	$\Delta G'$	アルミ版	ステンレス
実施例44	1P-1	-	-	44	78	21.4	68	15	0.21	8	10
実施例45	1P-3	-	-	50	70	19.5	68	13	0.19	11	19
実施例46	1P-4	-	-	51	71	25.5	69	12	0.15	9	11
実施例47	1P-13	-	-	18	88	20.0	68	19	0.92	8	10
実施例48	2P-1	-	-	43	90	20.3	69	15	0.4	19	16
実施例49	1P-24	D1	1.0	37	130	19.5	62	13	2.1	16	19
実施例50	2P-16	-	-	40	115	21.5	62	11	0.96	17	20
比較例5	NP-1	-	-	17	91	18.4	61	26	2.6	1	2
比較例6	NP-2	-	-	21	88	17.0	58	28	5.8	2	14

\* D1: 無水マレイン酸

表 6

	配合 (重量部)				I z o d 衝撃強度 (J/m)
	官能基含有樹脂	重合体	官能性単量体	官能性オリゴマー	
実施例 5 1	P E T 8 0	2 P - 7 2 0	-	-	3 0 0
実施例 5 2	P E T 8 0	2 P - 8 2 0	-	-	3 5 0
実施例 5 3	P E T 8 0	2 P - 2 1 2 0	-	-	3 2 0
実施例 5 4	P E T 8 0	1 P - 1 2 2 0	D 2 *	-	3 3 0
実施例 5 5	ポリアミド 8 0	2 P - 8 2 0	-	-	3 8 0
実施例 5 6	ポリアミド 8 0	2 P - 2 1 2 0	-	-	3 9 0
実施例 5 7	ポリアミド 8 0	1 P - 6 2 0	-	D 3 **	4 0 0
比較例 7	P E T 8 0	N P - 3 2 0	-	-	3 5
比較例 8	ポリアミド 8 0	N P - 3 2 0	-	-	4 0

\* D 2 : テトラグリジルー 1, 3 アミノメチルシクロヘキサン

\*\* D 3 : スチレンー無水マレイン酸共重合体 (Mn 1 0 0 0)

1 7 8

表 7

	重合体		アスファルト の配合量 (重量部)	軟化点 (℃)	伸度 (c m)	高温貯蔵 安定性 軟化点差 (℃)
	種類	配合量 (重量部)				
実施例 5 9	2 P - 1 9	8 . 5	1 0 0	8 6	3 5	3

表 8

			実施例 6 0	実施例 6 1	比較例 9
架橋物の 配合組成	重合体の種類		1 P - 1	1 P - 1	N P - 1
	重合体の配合量 (重量部)		1 0 0	1 0 0	1 0 0
	シリカ (重量部)		0	2 0	2 0
	ポリプロピレンの 配合量 (重量部)		4 0	4 0	4 0
	オイル P W 3 8 0 (重量部)		6 0	6 0	6 0
	有機過酸化物 (重量部)		0 . 5	0 . 5	0 . 5
	架橋剤 (重量部)		2	2	2
物性	引張り強さ (M P a)		3 . 1	5 . 1	2 . 0
	引張り伸び (%)		2 8 0	2 4 0	2 3 0
	耐油性 (%)		1 9 5	9 2	1 7 5

表 9

	実施例 62	実施例 63	実施例 64	実施例 65	実施例 66	実施例 67	比較例 10	比較例 11	比較例 12
組成物の 配合組成	重合体の種類	1P-1	1P-1	2P-20	2P-24	1P-13	1P-16	NP-1	NP-3
	重合体 (重量部)	10	10	10	10	10	10	10	10
	シリカ (重量部)	—	1	1	—	—	—	1	—
	スチレン (重量部)	90	90	90	90	67	42	90	67
	アクリロニトリル (重量部)	—	—	—	—	23	—	—	23
	メチルメタクリレート (重量部)	—	—	—	—	—	48	—	—
物性	ゴム粒子径 (μm)	1.38	1.35	0.99	1.24	0.87	0.91	0.89	0.86
	アイゾット衝撃強度 (kgcm/cm)	17.4	13.6	13.4	16.1	12.1	13.8	8.2	6.8
	光沢 (%)	78	79	86	79	86	82	78	81
									78



1 8 0

表 1 0

	重合体の 種類	接着温度 (℃)	剥離強度 (g f / c m)		
			アルミ板 (100μ)	PETフィルム (50μ)	帆布
実施例 68	1P-9	180	91	68	1650
実施例 69	2P-19	180	210	220	1780
比較例 13	NP-4	180	28	31	1250

## 産業上の利用可能性

本発明の１次変性水添重合体及び２次変性重合体は種々の他の成分との相互作用が大きいため、優れた物性を有する組成物、例えば、充填剤含有変性重合体組成物、熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体を含有する変性重合体組成物、粘接着性組成物、アスファルト組成物やスチレン系樹脂組成物の製造に好適に用いることができる。本発明の１次変性水添重合体及び２次変性重合体、それらを用いた組成物、並びに２次変性重合体の前駆体となる１次変性重合体を用いた組成物は、押出成形や射出成形などの従来の方法で成形品に加工することができ、食品包装材料、医療用器具材料、家電製品及びその部品、電子デバイス及びその部品、自動車部品、工業部品、家庭用品、玩具等の素材、履物用素材、粘・接着剤用素材、アスファルト改質剤などに利用できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 共役ジエン単量体単位を含む重合体（1-A）、及び共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック（H）を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体（1-B）よりなる群から選ばれる少なくとも1種の非水添重合体を水添して得られる水添重合体（1）と、

該水添重合体（1）に結合し、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基（2）、

からなる1次変性水添重合体であって、下記の（i）～（iv）の特性を有することを特徴とする1次変性水添重合体。

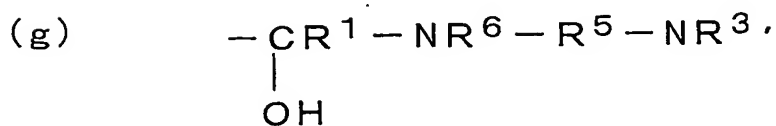
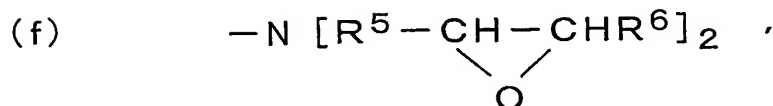
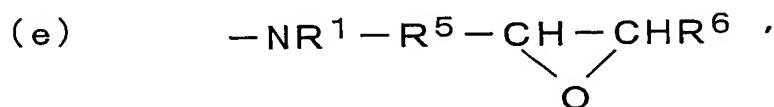
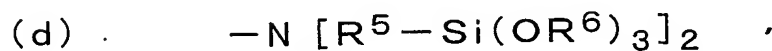
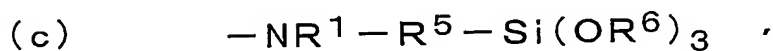
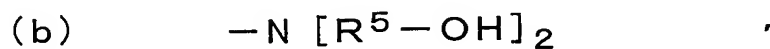
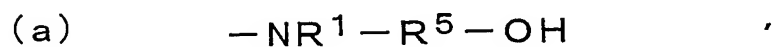
（i） 該ビニル芳香族単量体単位の含有量が、該水添重合体の重量に対して、0～60wt%であり、

（ii） 該重合体ブロック（H）の含有量が、該非水添重合体の重量に対して、0wt%以上、50wt%未満であり、

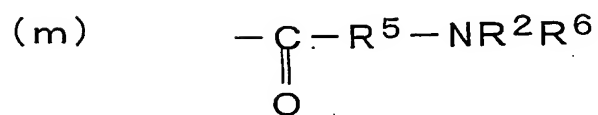
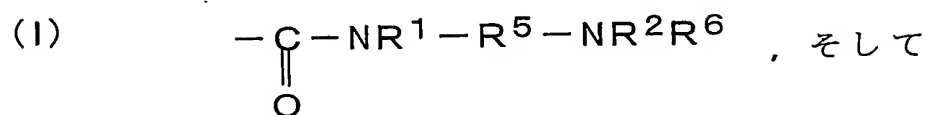
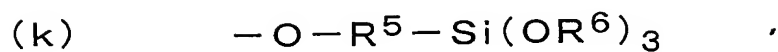
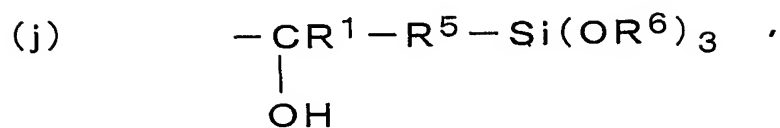
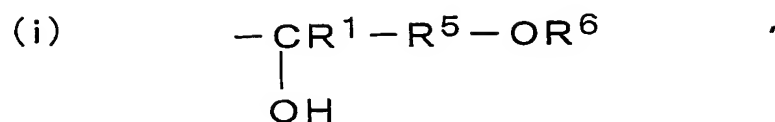
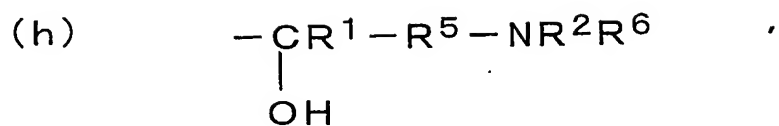
（iii） 重量平均分子量が2万～200万であり、

（iv） 該共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率が70%を超える。

2. 官能基含有1次変性剤基(2)が下記式(a)～(m)よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする、請求項1に記載の1次変性水添重合体。



184



上記式 (a) ~ (m) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

$R^1 \sim R^4$  は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 24 の炭

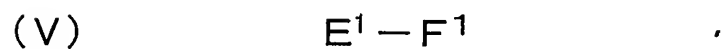
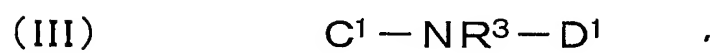
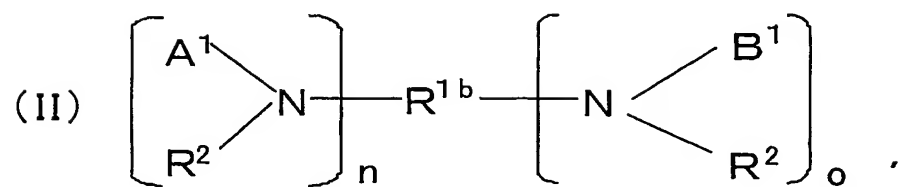
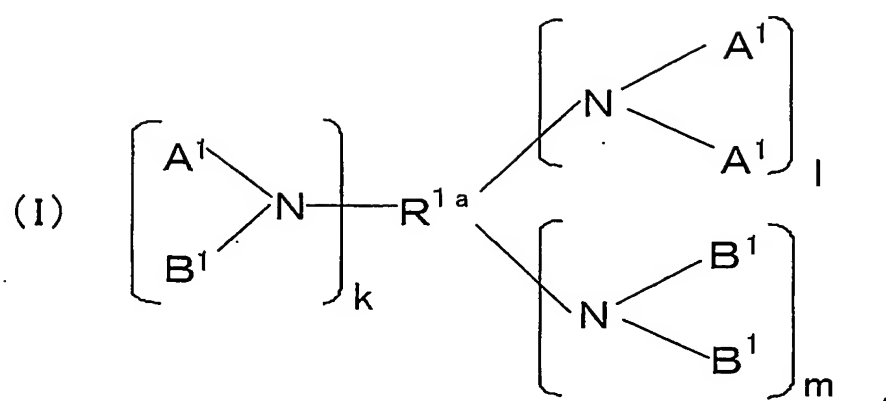
化水素基を表し、且つ、該炭化水素基は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数1～24のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有してもよく、

各 $R^5$ は各々独立に炭素数1～48の炭化水素基を表し、且つ、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数1～24のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有してもよく、

各 $R^6$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表し、

但し、 $R^1 \sim R^5$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも1種の原子が結合しているもよい。

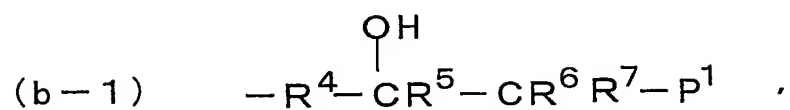
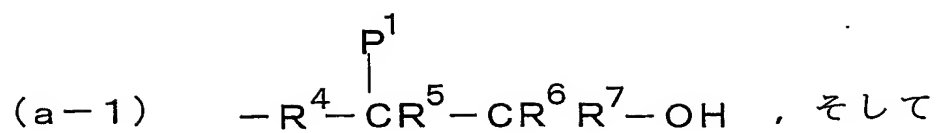
3. 下記式(I)～式(V)よりなる群から選ばれる式で表されることを特徴とする、請求項1又は2に記載の1次変性水添重合体。



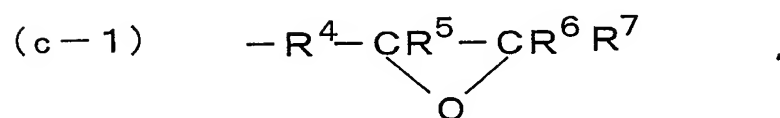
上記の式において、

$A^1$  は、下記式 (a-1) と式 (b-1) のいずれかで表される結合単位を表し、

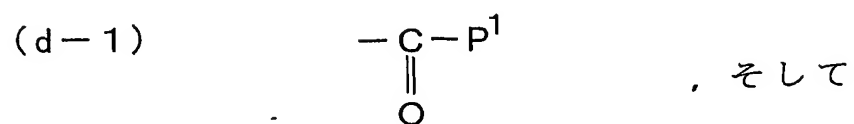
187



$B^1$  は、下記式 (c-1) で表される結合単位を表し、



$C^1$  は、下記式 (d-1) と式 (e-1) のいずれかで表される結合単位を表し、





188



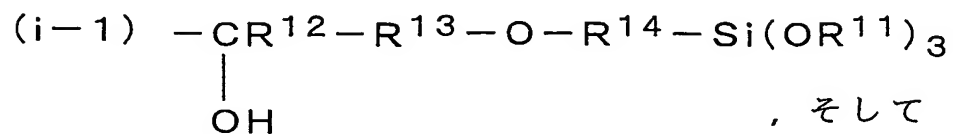
D<sup>1</sup>は、下記式 (f-1) で表される結合単位を表し、



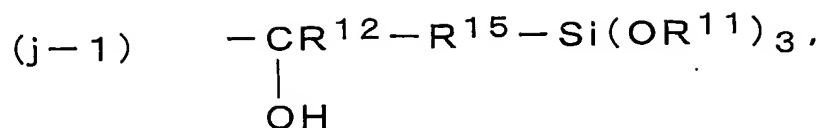
E<sup>1</sup>は、下記式 (g-1) で表される結合単位を表し、



F<sup>1</sup>は、下記式 (h-1) ~ 式 (j-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



189



上記式 (I) ~ 式 (III) 及び式 (a-1) ~ 式 (j-1) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

P<sup>1</sup> は該水添重合体 (1) を表し、

R<sup>1a</sup> は炭素数 1 ~ 48 の 3 価の脂肪族炭化水素基を表し、

R<sup>1b</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup> ~ R<sup>10</sup> 及び R<sup>13</sup> ~ R<sup>15</sup> はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 48 のアルキレン基を表し、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>11</sup> は各々独立に炭素数 1 ~ 48 のアルキル基、炭素数 6 ~ 48 のアリール基、炭素数 1 ~ 48 のアルキルと炭素数 6 ~ 48 のアリールからなるアルキルアリール基、炭素数 1 ~ 48 のアルキルと炭素数 6 ~ 48 のアリールからなるラルキル基、または炭素数 3 ~ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、R<sup>1a</sup>、R<sup>1b</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup> ~ R<sup>10</sup> 及び R<sup>13</sup> ~ R<sup>15</sup> は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ~ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

190

$R^5 \sim R^7$  及び  $R^{12}$  は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキルと炭素数 6 ～ 48 のアリールからなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキルと炭素数 6 ～ 48 のアリールからなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 $R^{1a}$ 、 $R^{1b}$ 、 $R^2 \sim R^4$  及び  $R^8 \sim R^{15}$  には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合していてもよく、

$k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $o$  は各々独立に 0 以上の整数であり、但し、 $k$  と  $l$  は同時に 0 ではなく、 $n$  は 1 以上の整数である。

4. 請求項 1 ～ 3 のいずれかの 1 次変性水添重合体 (A-1) の 100 重量部、及び

補強性充填剤 (B) の 0.5 ～ 300 重量部、  
を包含する充填剤含有変性重合体組成物。

5. 該 1 次変性水添重合体 (A-1) の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の 2 次変性剤 (C) の 0.01 ～ 20 重量部を更に包含することを特徴と

する、請求項4に記載の充填剤含有変性重合体組成物。

6. 該補強性充填剤(B)が、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項4又は5に記載の充填剤含有変性重合体組成物。

7. 請求項4～6のいずれかの充填剤含有変性重合体組成物を加橋剤の存在下で架橋して得られる、架橋された充填剤含有変性重合体組成物。

8. 請求項1～3のいずれかの1次変性水添重合体である成分(A-1)を、成分(A-1)と成分(D)の合計100重量部に対して1～99重量部と、

1次変性水添重合体(A-1)以外の熱可塑性樹脂及び1次変性水添重合体(A-1)以外のゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である成分(D)を、成分(A-1)と成分(D)の合計100重量部に対して99～1重量部

を包含することを特徴とする変性重合体組成物。

9. 該1次変性水添重合体(A-1)の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリ

## 192

ゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤である成分(C)の、成分(A-1)と成分(D)の合計100重量部に対して0.01~20重量部を更に包含することを特徴とする、請求項8に記載の変性重合体組成物。

10. 成分(D)におけるゴム状重合体が、共役ジエン系単量体単位からなる共役ジエン系重合体、共役ジエン系単量体単位とビニル芳香族単量体単位からなるランダム共重合体、共役ジエン系単量体単位とビニル芳香族単量体単位からなるブロック共重合体、非ジエン系重合体及び天然ゴムよりなる群から選ばれる少なくとも1種のゴム状重合体であり、

該ゴム状重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されていることを特徴とする、請求項8又は9に記載の変性重合体組成物。

11. 成分(D)における熱可塑性樹脂が官能基含有熱可塑性樹脂であり、成分(D)におけるゴム状重合体が官能基含有ゴム状重合体であり、該官能基含有熱可塑性樹脂と該官能基含有ゴム状重合体は各々該1次変性水添重合体(A-1)の変性剤基の官能基と反応性を有する少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする、請求項8~10のいずれかに記載の変性重合体組成物。

12. 該官能基含有熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂及びポリオキシメチレン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする、請求項11に記載の変性重合体組成物。

13. 請求項1～3のいずれかの1次変性水添重合体（A-1）の100重量部、及び

粘着付与剤（E）の20～400重量部  
を包含する粘接着性組成物。

14. 該1次変性水添重合体（A-1）の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤（C）の0.01～20重量部を更に包含することを特徴とする、請求項13に記載の粘接着性組成物。

15. 請求項1～3のいずれかの1次変性水添重合体（A-1）の0.5～50重量部、及び

194

アスファルト（F）の100重量部  
を包含するアスファルト組成物。

16. 該1次変性水添重合体（A-1）の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤（C）の0.01～20重量部を更に包含することを特徴とする、請求項15に記載のアスファルト組成物。

17. 請求項1～3のいずれかの1次変性水添重合体である成分（A-1）を、成分（A-1）と成分（G）の合計100重量部に対して2～30重量部と、

芳香族ビニル単量体、又は芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体の混合物である成分（G）を、成分（A-1）と成分（G）の合計100重量部に対して98～70重量部

を包含する原料混合物をラジカル重合反応に付して得られることを特徴とする、スチレン系樹脂組成物。

18. 該原料混合物が、該1次変性水添重合体（A-1）の変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤（C）の、成分（A-1）と成分（G）

195

の合計100重量部に対して0.01～20重量部を更に包含することを特徴とする、請求項17に記載のスチレン系樹脂組成物。

19. 請求項17又は18のスチレン系樹脂組成物の製造方法であって、下記の工程(1)と工程(2)を包含することを特徴とする方法。

(1) 請求項1～3のいずれかの1次変性水添重合体(A-1)と、芳香族ビニル単量体、又は芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体の混合物(G)と、さらに所望により、2次変性剤(C)及び補強性充填剤(B)よりなる群から選ばれる少なくとも1種の成分を包含する原料混合物を提供し、そして

(2) 該原料混合物をラジカル重合反応に付し、  
こうしてスチレン系樹脂組成物を得る。



20. ベース重合体 ( $\beta$ ) と

該ベース重合体 ( $\beta$ ) に結合した、官能基含有変性剤基 ( $\delta$ )

からなる2次変性重合体であり、

該2次変性重合体は、ベース重合体 ( $\beta$ ) と該ベース重合体に結合した、官能基含有1次変性剤基 ( $\gamma$ ) からなる1次変性重合体に2次変性剤を反応させて、官能基含有変性剤基 ( $\delta$ ) を形成することにより得られ、該2次変性剤は、該1次変性重合体の該1次変性剤基 ( $\gamma$ ) の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体と官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、該2次変性剤の量は、該1次変性重合体の該1次変性剤基 ( $\gamma$ ) の該官能基1当量あたり0.3～1.0モルであり、

該1次変性重合体のベース重合体 ( $\beta$ ) は、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、下記の重合体 ( $\beta-1$ ) ～重合体 ( $\beta-3$ ) :

( $\beta-1$ ) 共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体、

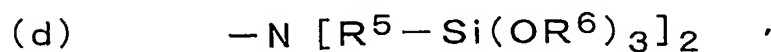
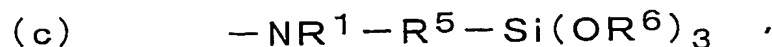
( $\beta-2$ ) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック (H) を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体であって、該重合体ブロック (H) の含有量が、水添さ

れていない状態の該共重合体の重量に対して50wt%未満である共重合体、及び

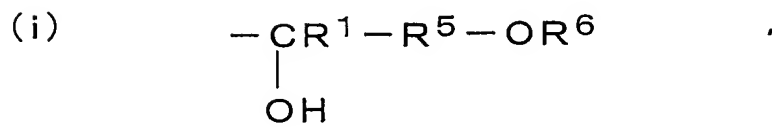
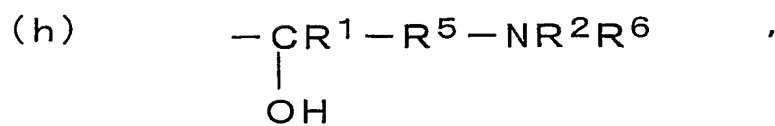
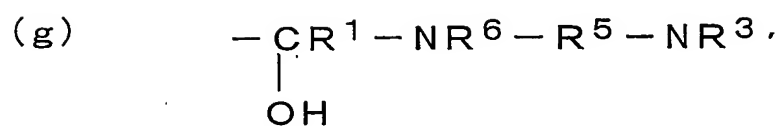
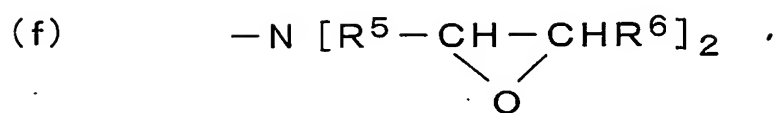
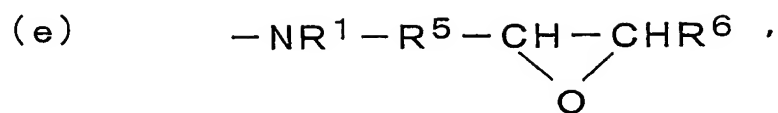
( $\beta - 3$ ) ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族重合体

よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

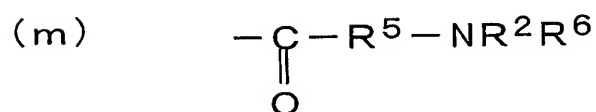
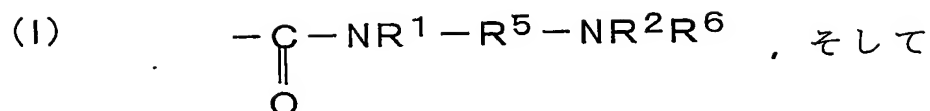
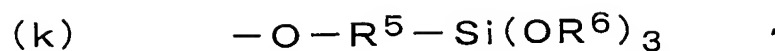
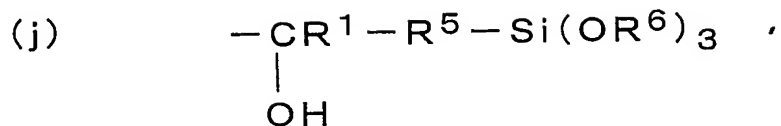
該1次変性重合体の官能基含有該1次変性剤基( $\gamma$ )が下記式(a)～(m)よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする、2次変性重合体。



1 9 8



199



上記式 (a) ~ (m) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を表し、且つ、該炭化水素基は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、炭素数 1 ~ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

各  $\text{R}^5$  は各々独立に炭素数 1 ~ 48 の炭化水素基を表し、

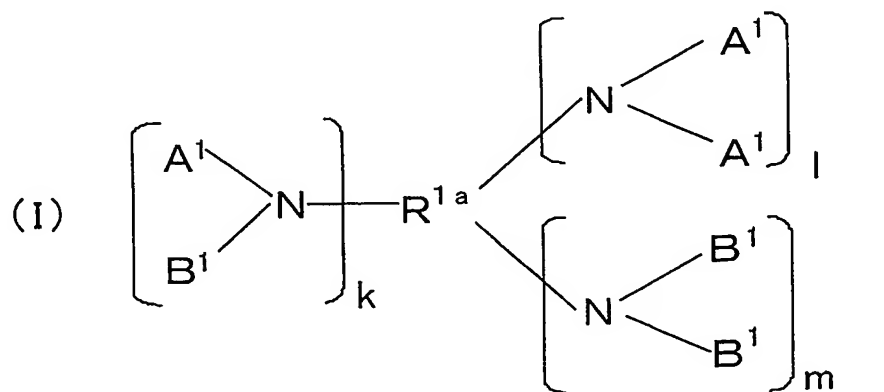
200

且つ、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数1～24のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有してもよく、

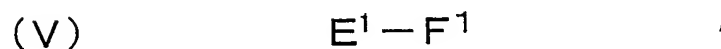
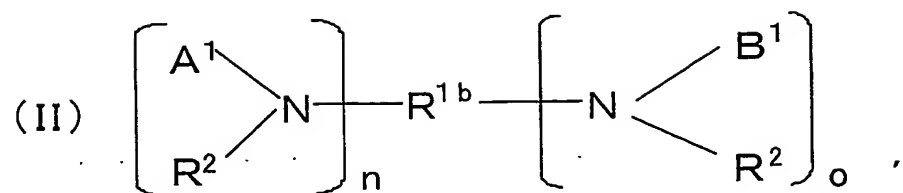
各 $R^6$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表し、

但し、 $R^1 \sim R^6$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも1種の原子が結合しているもよい。

21. 該1次変性重合体下記式(I)～式(V)よりなる群から選ばれる式で表されることを特徴とする請求項20に記載の2次変性重合体。

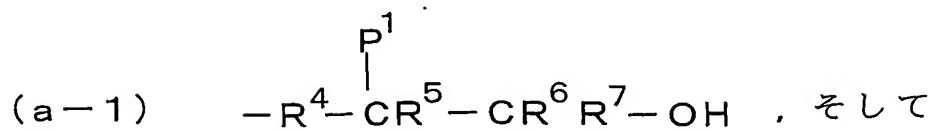


201

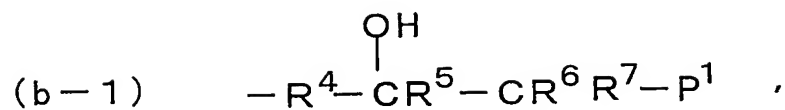


上記の式において、

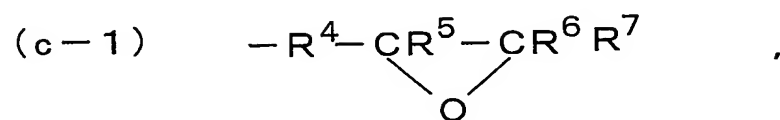
A<sup>1</sup>は、下記式(a-1)と式(b-1)のいずれかで表される結合単位を表し、



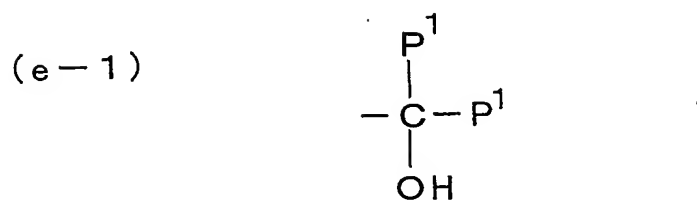
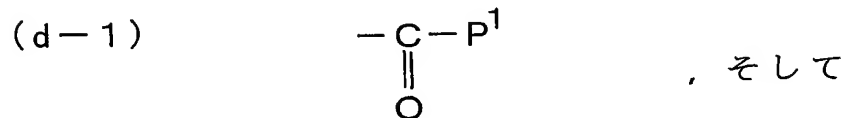
202



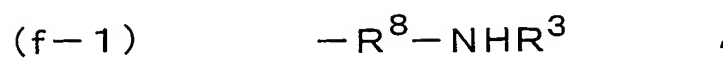
B<sup>1</sup>は、下記式 (c-1) で表される結合単位を表し、



C<sup>1</sup>は、下記式 (d-1) と式 (e-1) のいずれかで表される結合単位を表し、

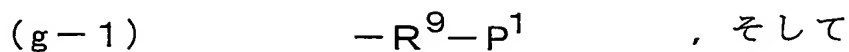


D<sup>1</sup>は、下記式 (f-1) で表される結合単位を表し、

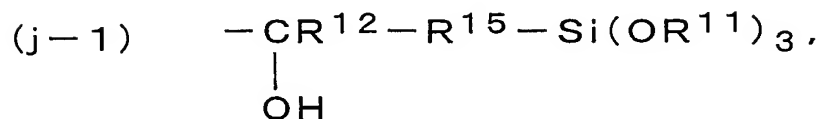
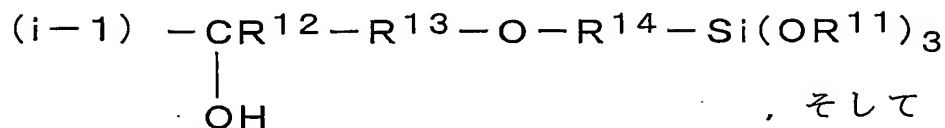


203

$E^1$  は、下記式 (g-1) で表される結合単位を表し、



$F^1$  は、下記式 (h-1) ~ 式 (j-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



上記式 (I) ~ 式 (III) 及び式 (a-1) ~ 式 (j-1) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

$P^1$  は該ベース重合体を表し、

$R^{1a}$  は炭素数 1 ~ 48 の 3 価の脂肪族炭化水素基を表し、

$R^{1b}$ 、 $R^4$ 、 $R^8 \sim R^{10}$  及び  $R^{13} \sim R^{15}$  はそれぞれ独立



に炭素数 1 ～ 48 のアルキレン基を表し、

$R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^{11}$  は各々独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキルと炭素数 6 ～ 48 のアリールからなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキルと炭素数 6 ～ 48 のアリールからなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 $R^{1a}$ 、 $R^{1b}$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^8 \sim R^{10}$  及び  $R^{13} \sim R^{15}$  は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$  及び  $R^{12}$  は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキルと炭素数 6 ～ 48 のアリールからなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキルと炭素数 6 ～ 48 のアリールからなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

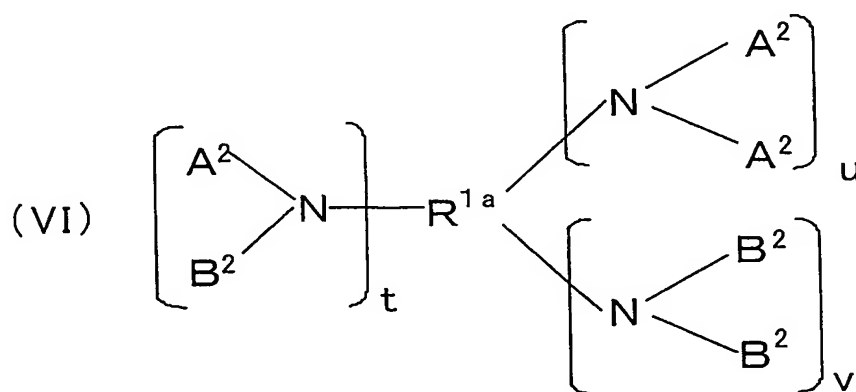
但し、 $R^{1a}$ 、 $R^{1b}$ 、 $R^2 \sim R^4$  及び  $R^8 \sim R^{15}$  には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合していてもよく、

205

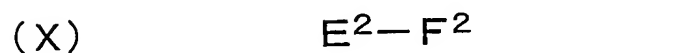
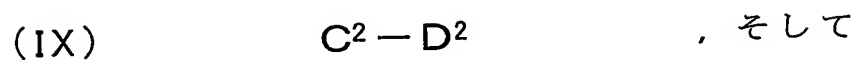
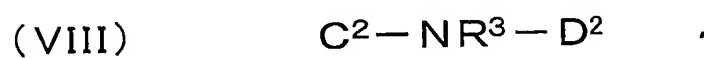
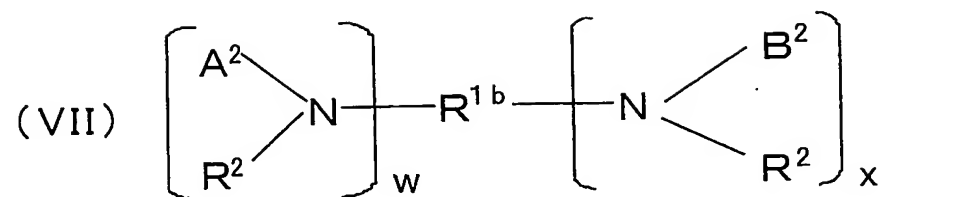
k、l、m、oは各々独立に0以上の整数であり、但し、kとlは同時に0ではなく、nは1以上の整数である。

22. 該2次変性剤である該官能性単量体と該官能性オリゴマーが、各々、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする、請求項20または21に記載の2次変性重合体。

23. 下記式(VI)～式(X)よりなる群から選ばれる式で表されることを特徴とする、請求項20～22のいずれかに記載の2次変性重合体。

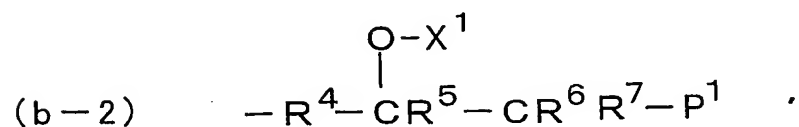
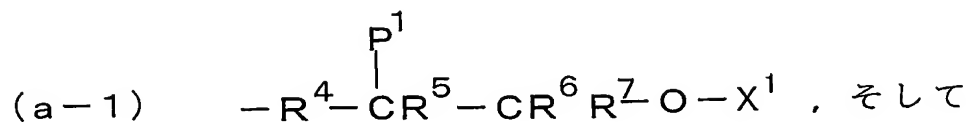


206



上記の式において、

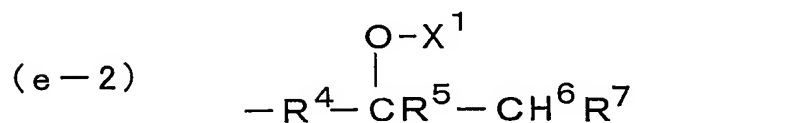
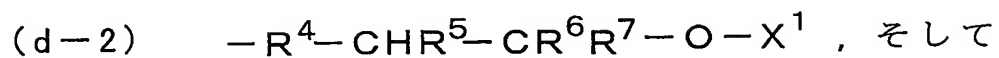
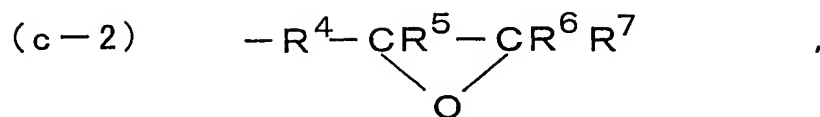
$A^2$  は、下記式 (a-2) と式 (b-2) のいずれかで表される結合単位を表し、



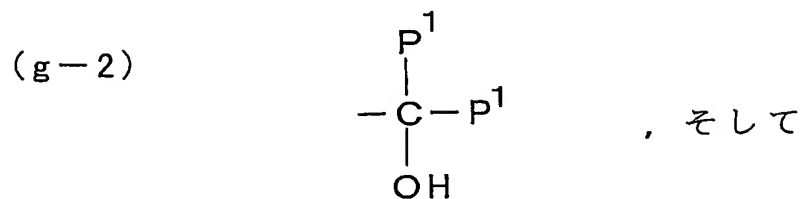
$B^2$  は、下記式 (c-2) ~ 式 (e-2) のいずれかで表

207

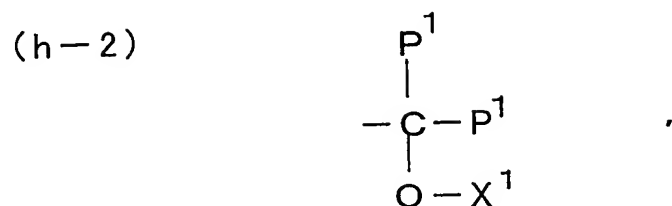
される結合単位を表し、



C<sup>2</sup>は、下記式 (f-2) ~ 式 (h-2) のいずれかで表される結合単位を表し、



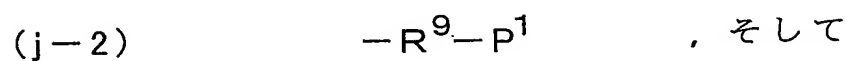
208



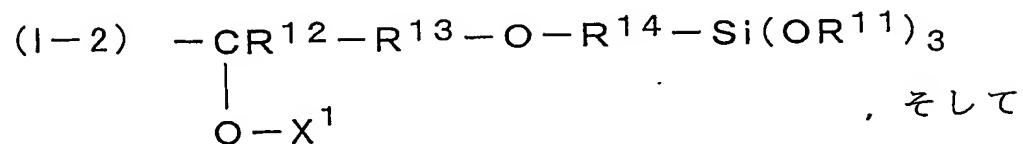
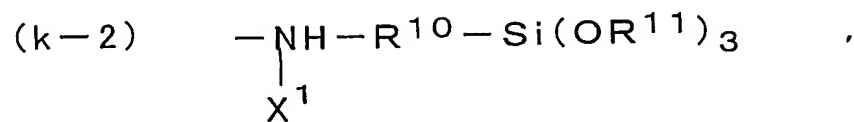
D<sup>2</sup> は、下記式 (i-2) で表される結合単位を表し、



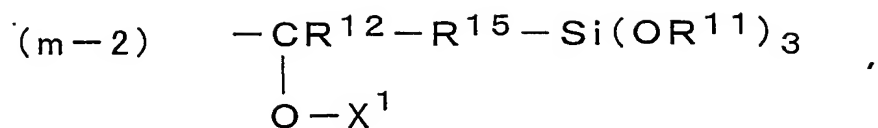
E<sup>2</sup> は、下記式 (j-2) で表される結合単位を表し、



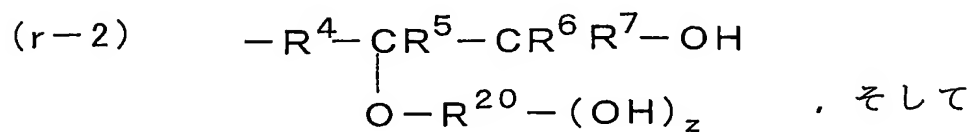
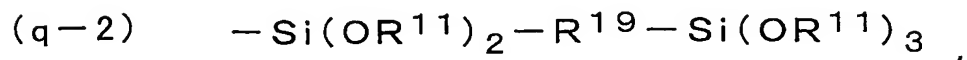
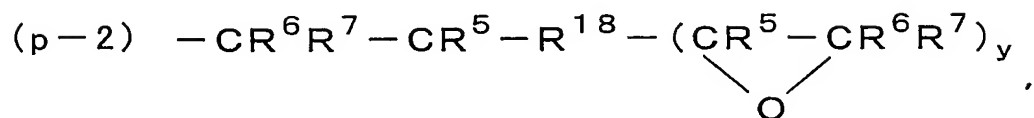
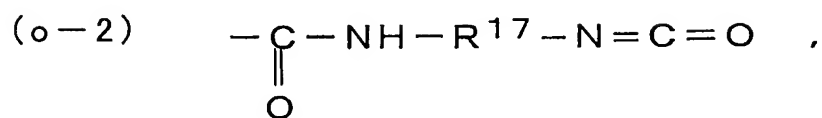
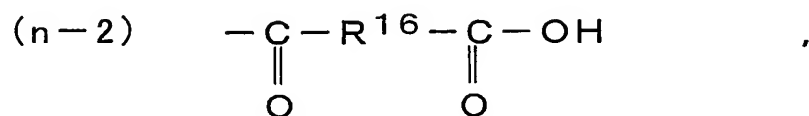
F<sup>2</sup> は、下記式 (k-2) ~ 式 (m-2) のいずれかで表される結合単位を表し、



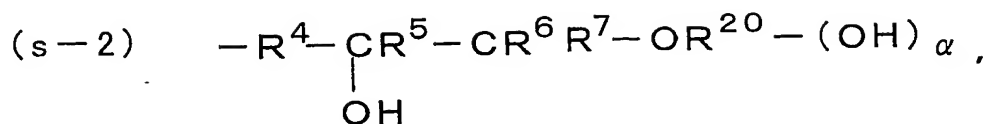
209



但し、 $\text{X}^1$ は、下記式 (n-2) ~ 式 (s-2) のいずれかで表される結合単位を表し、



210



上記式 (VI) ~ 式 (VIII) 及び式 (a-2) ~ 式 (s-2) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

P<sup>1</sup> はベース重合体を表し、

R<sup>1a</sup> は炭素数 1 ~ 48 の 3 価の脂肪族炭化水素基を表し、

R<sup>1b</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup> ~ R<sup>10</sup> 及び R<sup>13</sup> ~ R<sup>20</sup> はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 48 のアルキレン基を表し、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>11</sup> は各々独立に炭素数 1 ~ 48 のアルキル基、炭素数 6 ~ 48 のアリール基、炭素数 1 ~ 48 のアルキルと炭素数 6 ~ 48 のアリールからなるアルキルアリール基、炭素数 1 ~ 48 のアルキルと炭素数 6 ~ 48 のアリールからなるアラルキル基、または炭素数 3 ~ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、R<sup>1a</sup>、R<sup>1b</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup> ~ R<sup>10</sup>、R<sup>13</sup> ~ R<sup>15</sup> 及び R<sup>17</sup> ~ R<sup>20</sup> は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ~ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

## 2 1 1

$R^5 \sim R^7$  及び  $R^{12}$  は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキルと炭素数 6 ～ 48 のアリールからなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキルと炭素数 6 ～ 48 のアリールからなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 $R^{1a}$ 、 $R^{1b}$ 、 $R^2 \sim R^4$  及び  $R^8 \sim R^{20}$  には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合していてもよく、

$t$ 、 $u$ 、 $v$ 、 $x$  は各々独立に 0 以上の整数であり、但し、 $t$  と  $u$  は同時に 0 ではなく、 $w$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $\alpha$  は各々独立に 1 以上の整数である。



## 2 1 2

2 4 . 請 求 項 2 0 ~ 2 3 の い ず れ か の 2 次 変 性 重 合 体 を 製 造  
す る た め の 方 法 で あ っ て 、 下 記 の 工 程 ( 1 ) と 工 程 ( 2 ) を  
包 含 す る こ と を 特 徴 と す る 方 法 。

( 1 ) 下 記 の 重 合 体 (  $\beta - 1$  ) ~ 重 合 体 (  $\beta - 3$  ) :

(  $\beta - 1$  ) 共 役 ジ エ ン 単 量 体 単 位 を 含 む 共 役 ジ エ ン 重 合  
体、

(  $\beta - 2$  ) 共 役 ジ エ ン 単 量 体 単 位 と ビ ニ ル 芳 香 族 単 量 体  
単 位 と を 含 む 、 該 ビ ニ ル 芳 香 族 単 量 体 単 位 の 重 合 体 ブ ロ ッ  
ク ( H ) を 含 ま な い か 又 は 少 な く と も 1 つ 含 有 す る 共 重 合  
体 で あ っ て 、 該 重 合 体 ブ ロ ッ ク ( H ) の 含 有 量 が 、 水 添 さ  
れ て い な い 状 態 の 該 共 重 合 体 の 重 量 に 対 し て 5 0 w t % 未  
満 で あ る 共 重 合 体 、 及 び

(  $\beta - 3$  ) ビ ニ ル 芳 香 族 単 量 体 単 位 を 含 む ビ ニ ル 芳 香 族  
重 合 体

よ り な る 群 か ら 選 ば れ る 少 な く と も 1 種 で あ り 、 水 添 さ れ て  
い な い か 又 は 少 な く と も 部 分 的 に 水 添 さ れ て い る ベ ー ス 重 合  
体 (  $\beta$  ) と、

該 ベ ー ス 重 合 体 (  $\beta$  ) に 結 合 し た 、 下 記 式 ( a ) ~ ( m )  
よ り な る 群 か ら 選 ば れ る 式 で 表 さ れ る 少 な く と も 1 種 の 官 能  
基 を 有 す る 官 能 基 含 有 1 次 変 性 剤 基 (  $\gamma$  ) 、  
か ら な る 1 次 変 性 重 合 体 を 提 供 し、

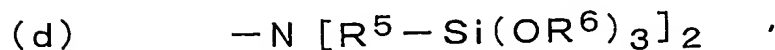
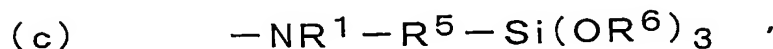
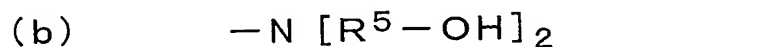
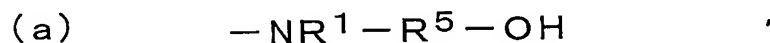
該 1 次 変 性 重 合 体 は 、 リ ビ ン グ 末 端 を 有 す る ベ ー ス 重 合 体  
を 有 機 リ チ ウ ム 化 合 物 を 重 合 触 媒 と し て 用 い る リ ビ ン グ ア ニ

## 213

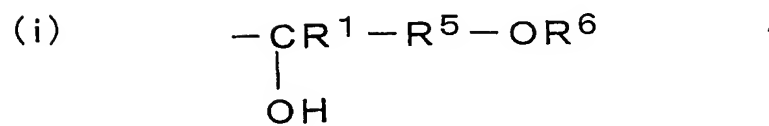
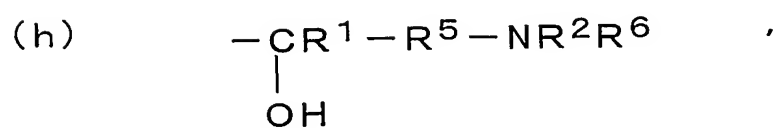
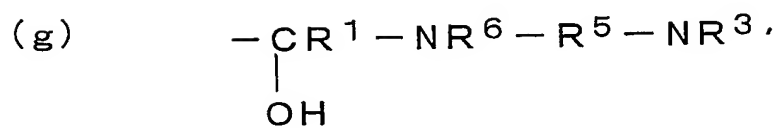
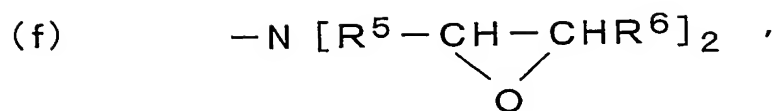
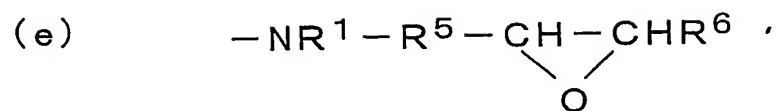
オン重合で製造し、そして、官能基含有1次変性剤を該ベース重合体のリビング末端に付加反応させて1次変性重合体を得、所望により、該1次変性重合体を部分的に又は完全に水添することによる方法によって得られ、

(2) 該1次変性重合体の該1次変性剤基 ( $\gamma$ ) の該官能基と反応性を有する官能基を有する2次変性剤を、該1次変性重合体と反応させて官能基含有変性剤基 ( $\delta$ ) を形成し、その際、該2次変性剤の量は、該1次変性重合体の該1次変性剤基 ( $\gamma$ ) の該官能基1当量あたり0.3～10モルであり、

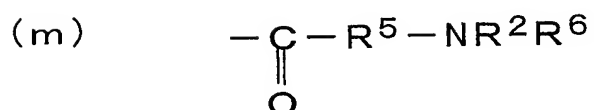
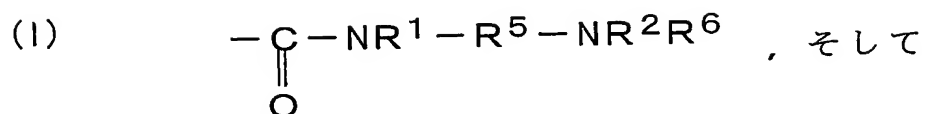
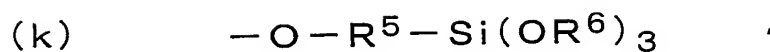
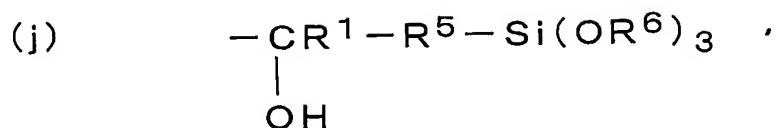
こうして2次変性重合体を得る。



2 1 4



215



上記式 (a) ~ (m) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を表し、且つ、該炭化水素基は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ~ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

各 R<sup>5</sup> は各々独立に炭素数 1 ~ 48 の炭化水素基を表し、

## 216

且つ、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数1～24のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有してもよく、

各 $R^6$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表し、

但し、 $R^1 \sim R^5$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも1種の原子が結合していてもよい。

25. 請求項20～23のいずれかの2次変性重合体（A-2）の100重量部、及び

補強性充填剤（B）の0.5～300重量部、  
を包含する充填剤含有変性重合体組成物。

26. 該補強性充填剤（B）が、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項25に記載の充填剤含有変性重合体組成物。

27. 請求項25又は26の該充填剤含有変性重合体組成物

## 217

を加橋剤の存在下で架橋して得られる、架橋された充填剤含有変性重合体組成物。

28. 請求項20～23のいずれかの2次変性重合体（A-2）を、成分（A-2）と成分（D）の合計100重量部に対して1～99重量部と、

2次変性重合体（A-2）以外の熱可塑性樹脂及び2次変性重合体（A-2）以外のゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である成分（D）を、成分（A-2）と成分（D）の合計100重量部に対して99～1重量部

を包含することを特徴とする変性重合体組成物。

29. 成分（D）における熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂及びポリオキシメチレン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする、請求項28に記載の変性重合体組成物。

30. 請求項28又は29の変性重合体組成物を架橋剤の存

在下に溶融混練して得られる架橋変性重合体組成物。

31. 請求項20～23のいずれかの2次変性重合体（A－2）の100重量部、及び

粘着付与剤（E）の20～400重量部  
を包含する粘接着性組成物。

32. 請求項20～23のいずれかの2次変性重合体（A－2）の0.5～50重量部、及び

アスファルト（F）の100重量部  
を包含するアスファルト組成物。

33. 請求項20～23のいずれかの2次変性重合体（A－2）を、成分（A－2）と成分（G）の合計100重量部に対して2～30重量部と、

芳香族ビニル単量体、又は芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体の混合物である成分（G）を、成分（A－2）と成分（G）の合計100重量部に対して98～70重量部

を包含する原料混合物をラジカル重合反応に付して得られることを特徴とする、スチレン系樹脂組成物。

34. 該原料混合物が、補強性充填剤（B）の、成分（A－

2 1 9

2) 100重量部に対して0.5～300重量部を更に包含することを特徴とする、請求項33に記載のスチレン系樹脂組成物。

35. 該補強性充填剤(B)が、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項34に記載のスチレン系樹脂組成物。



220

36. 下記の重合体 ( $\beta - 1$ ) ~ 重合体 ( $\beta - 3$ ) :

( $\beta - 1$ ) 共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体、

( $\beta - 2$ ) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック (H) を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合体であって、該重合体ブロック (H) の含有量が、水添されていない状態の該共重合体の重量に対して50wt%未満である共重合体、及び

( $\beta - 3$ ) ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族重合体

よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されているベース重合体 ( $\beta$ ) と、

該ベース重合体 ( $\beta$ ) に結合した、下記式 (a) ~ (m) よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基 ( $\gamma$ )、

からなる1次変性重合体 (A-3) の100重量部、

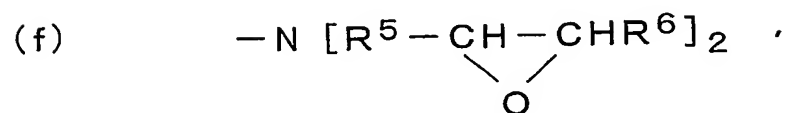
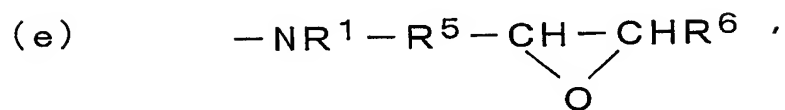
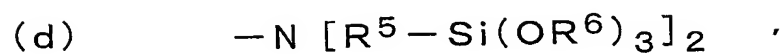
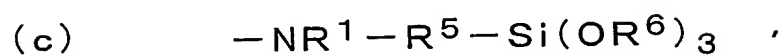
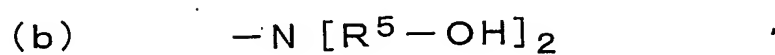
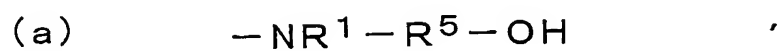
補強性充填剤 (B) の0.5 ~ 300重量部、及び

該1次変性重合体 (A-3) の変性剤基 ( $\gamma$ ) の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変

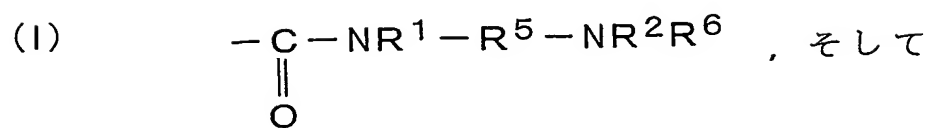
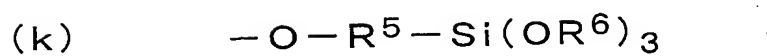
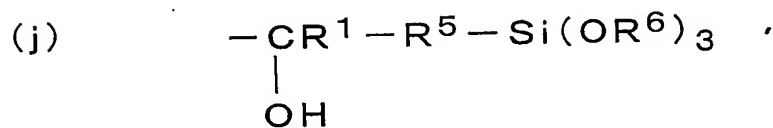
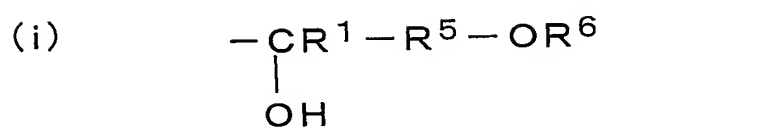
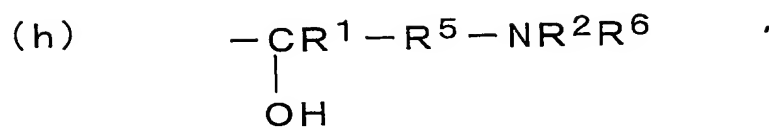
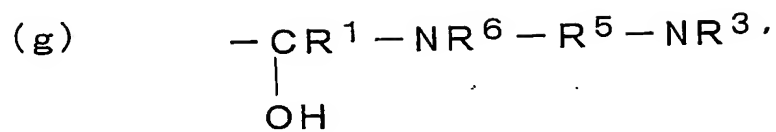
2 2 1

性剤 (C) の 0 . 0 1 ~ 2 0 重量部

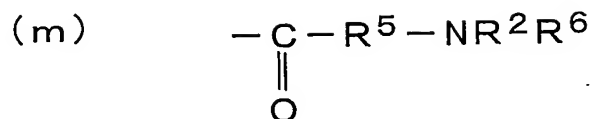
を包含する充填剤含有変性重合体組成物。



2 2 2



2 2 3



上記式 (a) ~ (m) において、

N は窒素原子、S i は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を表し、且つ、該炭化水素基は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ~ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

各 R<sup>5</sup> は各々独立に炭素数 1 ~ 48 の炭化水素基を表し、且つ、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ~ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

各 R<sup>6</sup> は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表し、

但し、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合し

ていてもよい。

37. 該補強性充填剤（B）が、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項36に記載の充填剤含有変性重合体組成物。

38. 請求項36又は37の該充填剤含有変性重合体組成物を加橋剤の存在下で架橋して得られる、架橋された充填剤含有変性重合体組成物。

39. 下記の重合体（ $\beta - 1$ ）～重合体（ $\beta - 3$ ）：

（ $\beta - 1$ ）共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体、

（ $\beta - 2$ ）共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック（H）を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合体であって、該重合体ブロック（H）の含有量が、水添されていない状態の該共重合体の重量に対して50wt%未満である共重合体、及び

（ $\beta - 3$ ）ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族重合体

225

よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されているベース重合体 ( $\beta$ ) と、

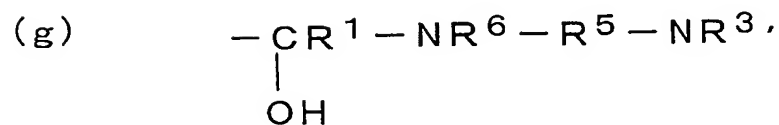
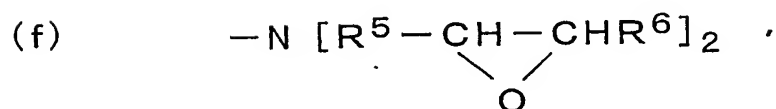
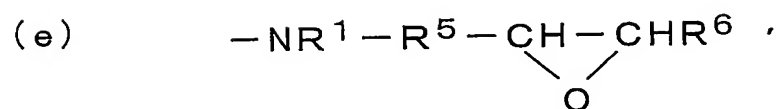
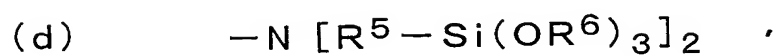
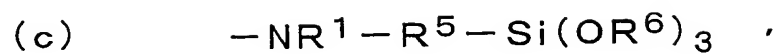
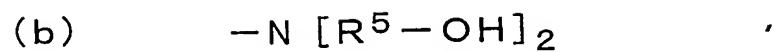
該ベース重合体 ( $\beta$ ) に結合した、下記式 (a) ~ (m) よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基 ( $\gamma$ )、  
からなる1次変性重合体 (A-3) を、成分 (A-3) と成分 (D) の合計100重量部に対して1~99重量部、

1次変性重合体 (A-3) 以外の熱可塑性樹脂及び1次変性重合体 (A-3) 以外のゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である成分 (D) を、成分 (A-3) と成分 (D) の合計100重量部に対して99~1重量部、及び

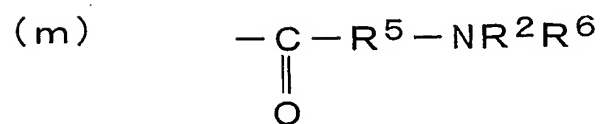
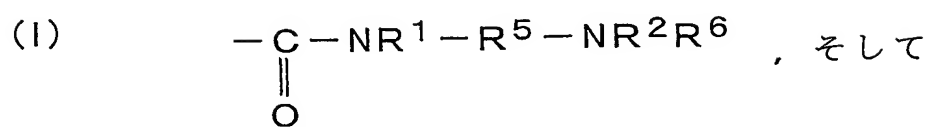
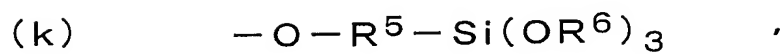
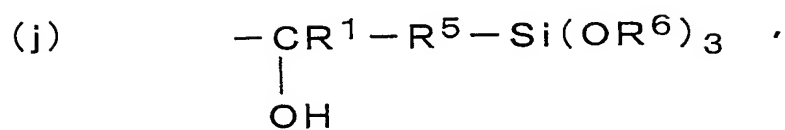
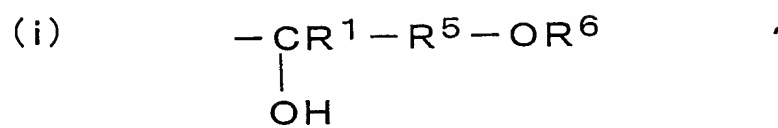
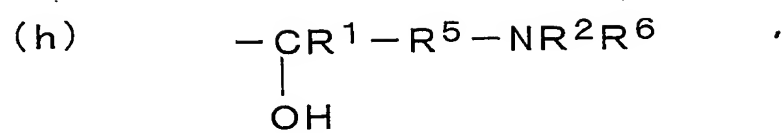
該1次変性重合体 (A-3) の変性剤基 ( $\gamma$ ) の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤である成分 (C) の、成分 (A-3) と成分 (D) の合計100重量部に対して0.01~20重量部  
を包含することを特徴とする変性重合体組成物。



2 2 6



2 2 7





228

上記式 (a) ~ (m) において、

N は窒素原子、S i は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

$R^1 \sim R^4$  は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を表し、且つ、該炭化水素基は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ~ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

各  $R^5$  は各々独立に炭素数 1 ~ 48 の炭化水素基を表し、且つ、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ~ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

各  $R^6$  は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表し、

但し、 $R^1 \sim R^5$  には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合していてもよい。

40. 成分 (D) における熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウ

レタン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂及びポリオキシメチレン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、酸無水物基、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及びアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有することを特徴とする、請求項39に記載の変性重合体組成物。

41. 請求項39又は40のいずれかの変性重合体組成物を架橋剤の存在下に熔融混練して得られる架橋変性重合体組成物。

42. 下記の重合体 ( $\beta - 1$ ) ~ 重合体 ( $\beta - 3$ ) :

( $\beta - 1$ ) 共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体、

( $\beta - 2$ ) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック (H) を含まないか又は少なくとも1つ含有する共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の共重合体であって、該重合体ブロック (H) の含有量が、水添されていない状態の該共重合体の重量に対して50wt%未満である共重合体、及び

( $\beta - 3$ ) ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族重合体

## 230

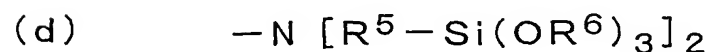
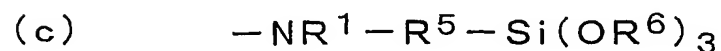
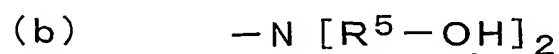
よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されているベース重合体 ( $\beta$ ) と、

該ベース重合体 ( $\beta$ ) に結合した、下記式 (a) ~ (m) よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基 ( $\gamma$ )、

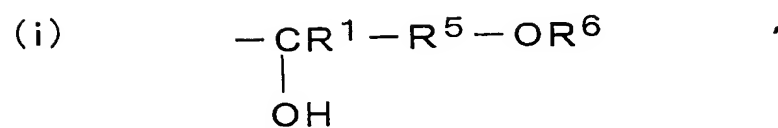
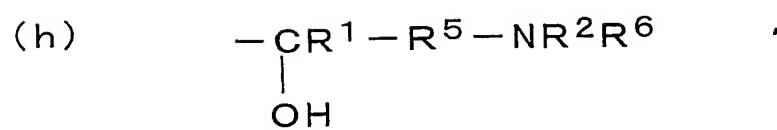
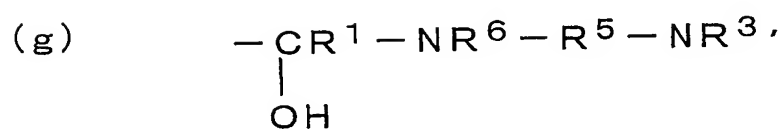
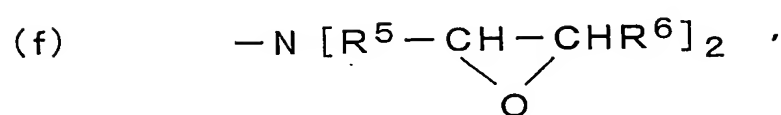
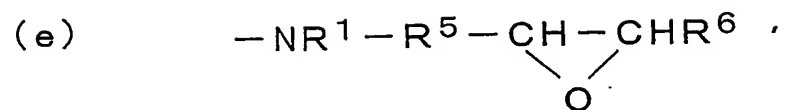
からなる1次変性重合体 (A-3) の100重量部、

粘着付与剤 (E) の20~400重量部、及び

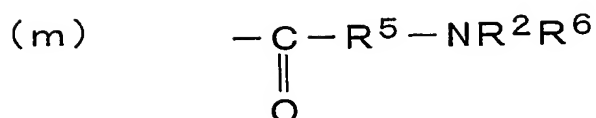
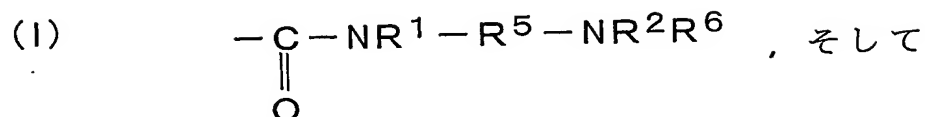
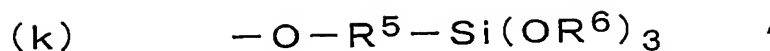
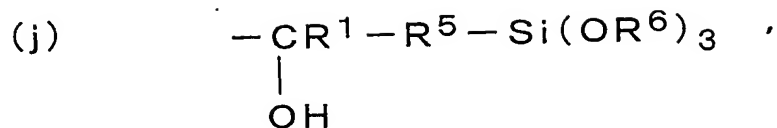
該1次変性重合体 (A-3) の変性剤基 ( $\gamma$ ) の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤 (C) の0.01~20重量部を包含する粘接着性組成物。



2 3 1



2 3 2



上記式 (a) ~ (m) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を表し、且つ、該炭化水素基は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ~ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

各 R<sup>5</sup> は各々独立に炭素数 1 ~ 48 の炭化水素基を表し、

## 2 3 3

且つ、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ～ 2 4 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

各  $R^6$  は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表し、

但し、 $R^1 \sim R^5$  には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合しているもよい。

4 3 . 下記の重合体 ( $\beta - 1$ ) ～ 重合体 ( $\beta - 3$ ) :

( $\beta - 1$ ) 共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体、

( $\beta - 2$ ) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック (H) を含まないか又は少なくとも 1 つ含有する共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の共重合体であって、該重合体ブロック (H) の含有量が、水添されていない状態の該共重合体の重量に対して 5 0 w t % 未満である共重合体、及び

( $\beta - 3$ ) ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族

## 234

## 重合体

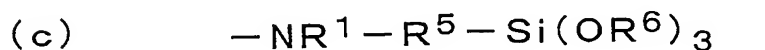
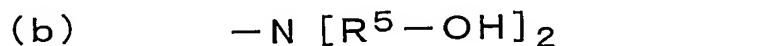
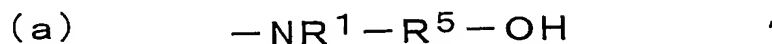
よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されているベース重合体 ( $\beta$ ) と、

該ベース重合体 ( $\beta$ ) に結合した、下記式 (a) ~ (m) よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基 ( $\gamma$ )、

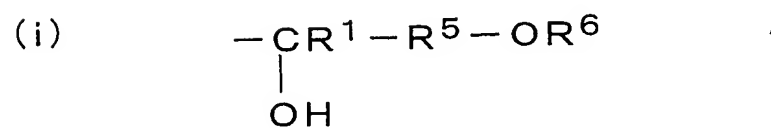
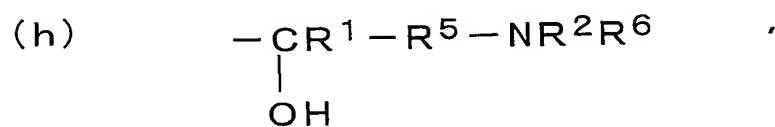
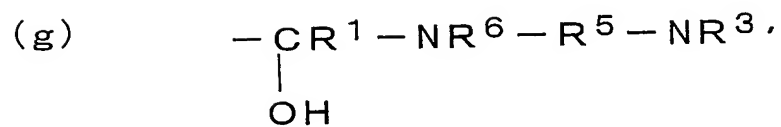
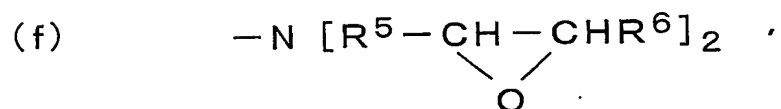
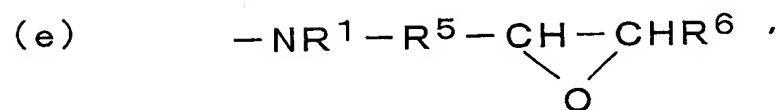
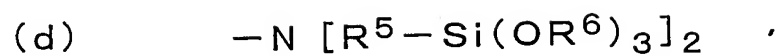
からなる1次変性重合体 (A-3) の0.5 ~ 50重量部、

アスファルト (F) の100重量部、及び

該1次変性重合体 (A-3) の変性剤基の官能基 ( $\gamma$ ) と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤 (C) の0.01 ~ 20重量部を包含するアスファルト組成物。

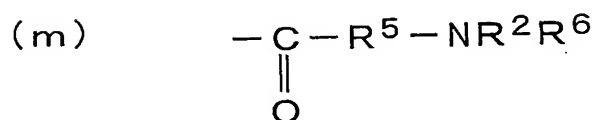
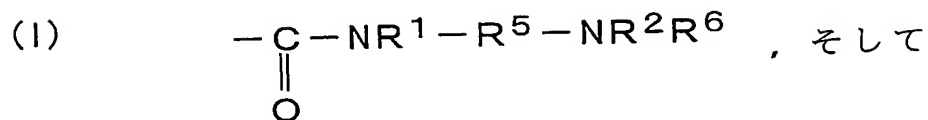
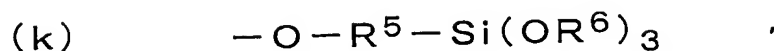
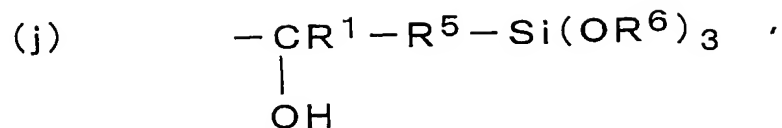


2 3 5





2 3 6



上記式 (a) ~ (m) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基を表し、且つ、該炭化水素基は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ~ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

各 R<sup>5</sup> は各々独立に炭素数 1 ~ 48 の炭化水素基を表し、

## 2 3 7

且つ、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数 1 ～ 2 4 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

各  $R^6$  は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表し、

但し、 $R^1 \sim R^5$  には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合しているてもよい。

4 4 . 下記の重合体 ( $\beta - 1$ ) ～ 重合体 ( $\beta - 3$ ) :

( $\beta - 1$ ) 共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン重合体、

( $\beta - 2$ ) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含み、該ビニル芳香族単量体単位の重合体ブロック (H) を含まないか又は少なくとも 1 つ含有する共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の共重合体であって、該重合体ブロック (H) の含有量が、水添されていない状態の該共重合体の重量に対して 5 0 w t % 未満である共重合体、及び

( $\beta - 3$ ) ビニル芳香族単量体単位を含むビニル芳香族

## 重合体

よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されているベース重合体 ( $\beta$ ) と、

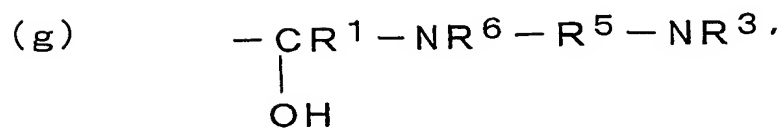
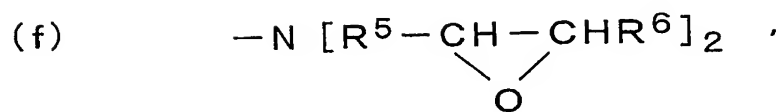
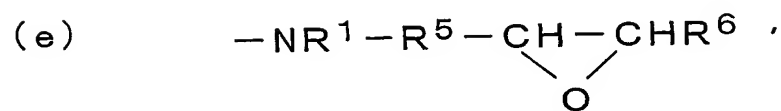
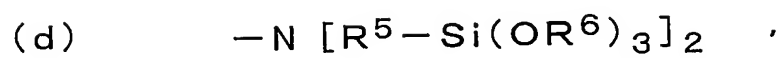
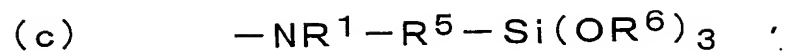
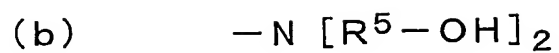
該ベース重合体 ( $\beta$ ) に結合した、下記式 (a) ~ (m) よりなる群から選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有する官能基含有1次変性剤基 ( $\gamma$ )、  
 からなる1次変性重合体 (A-3) を、成分 (A-3) と成分 (G) の合計100重量部に対して2~30重量部、

芳香族ビニル単量体、又は芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な単量体の混合物である成分 (G) を、成分 (A-3) と成分 (G) の合計100重量部に対して98~70重量部、及び

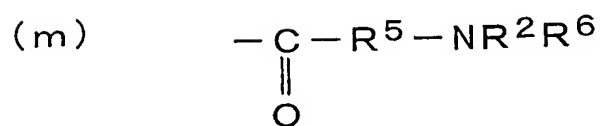
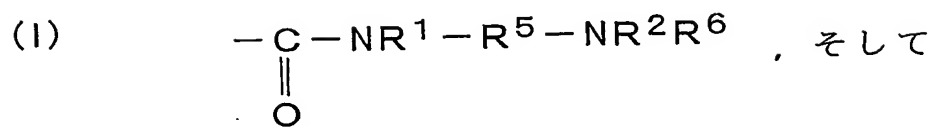
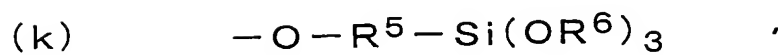
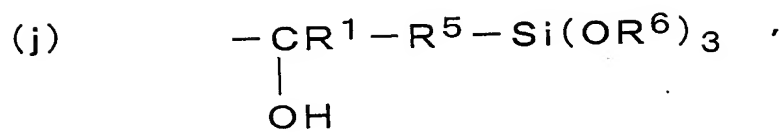
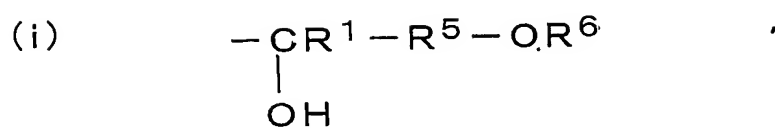
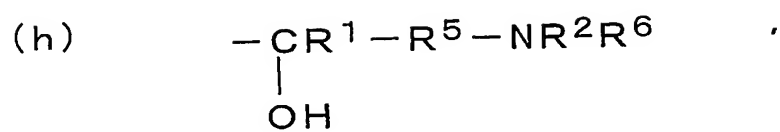
該1次変性重合体 (A-3) の変性剤基 ( $\gamma$ ) の官能基と反応性を有する官能基を有し、官能性単量体及び官能性オリゴマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2次変性剤 (C) の、成分 (A-3) と成分 (G) の合計100重量部に対して0.01~20重量部  
 を包含する原料混合物をラジカル重合反応に付して得られることを特徴とする、スチレン系樹脂組成物。



2 3 9



240



上記式 (a) ~ (m) において、

## 241

Nは窒素原子、Siは珪素原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Hは水素原子を表し、

$R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～24の炭化水素基を表し、且つ、該炭化水素基は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数1～24のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有してもよく、

各 $R^5$ は各々独立に炭素数1～48の炭化水素基を表し、且つ、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数1～24のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有してもよく、

各 $R^6$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表し、

但し、 $R^1 \sim R^5$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも1種の原子が結合していてもよい。

45. 該原料混合物が、補強性充填剤(B)の、成分(A-3)100重量部に対して0.5～300重量部を更に包含することを特徴とする、請求項44に記載のスチレン系樹脂

2 4 2

組成物。

46. 該補強性充填剤（B）が、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項45に記載のスチレン系樹脂組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04561

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/04, 8/00, 297/04, C08J5/00, C08J9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/00-8/50, C08F297/04, C08J5/00, C08J9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-316286 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 December, 1997 (09.12.97), Claims (Family: none)	1, 4, 6-8, 10, 11 2-3, 5, 9, 12-46
A	WO 96/11241 A2 (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 18 April, 1996 (18.04.96), Claims & JP 10-506947 A Claims	1-46

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 July, 2003 (15.07.03)Date of mailing of the international search report  
29 July, 2003 (29.07.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/04、8/00、297/04、C08J5/00、C08J9/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/00-8/50、C08F297/04、C08J5/00、C08J9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-316286 A (住友化学工業株式会社) 1997. 12. 09、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4, 6-8, 10, 11
A		2-3, 5, 9, 12- 46
A	WO 96/11241 A2 (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.)、1996. 04. 18、特許請求の範囲 & JP 10-506947 A、特許請求の範囲	1-46

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 07. 03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825